



Title	表面電子分光法における表面励起に関する研究
Author(s)	永富, 隆清
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3151061
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

表面電子分光法における
表面励起に関する研究

Study on Surface Excitation
in Surface Electron Spectroscopy

1998

永富 隆清
Takaharu NAGATOMI

大阪大学大学院工学研究科
応用物理学専攻
Department of Applied Physics
Graduate School of Engineering
Osaka University

表面電子分光法における 表面励起に関する研究

Study on Surface Excitation
in Surface Electron Spectroscopy

1998

永富 隆清
Takaharu NAGATOMI

大阪大学大学院工学研究科
応用物理学専攻
Department of Applied Physics
Graduate School of Engineering
Osaka University

目次

序論	1
第1章 表面電子分光法と信号電子のエネルギー損失	5
1-1 緒言	5
1-2 表面電子分光法	6
1-2-1 信号電子の生成過程	6
1-2-2 表面電子分光スペクトル	8
1-3 電子のエネルギー損失	10
1-3-1 荷電粒子の阻止能	10
1-3-2 Landau の取り扱い	11
1-4 表面電子分光スペクトル解析におけるバックグラウンドの取り扱い	14
1-5 表面電子分光法と表面励起	16
1-6 本研究の目的	18
参考文献	19
第2章 REELS 及び XPS スペクトル解析	21
2-1 緒言	21
2-2 電子の散乱過程	21
2-2-1 弾性散乱	21
2-2-2 非弾性散乱	24
2-3 表面励起過程	29
2-3-1 Local Dielectric (LD)モデル	29
2-3-2 Hydrodynamic (HD)モデル	30
2-3-3 Specular Reflection (SR)モデル	30
2-4 Extended Landau Theory	32
2-5 REELS-XPS スペクトル解析	33
2-6 モンテカルロシミュレーション	34
2-7 REELS-XPS スペクトル解析法とシリコン初期酸化表面	35
2-8 結言	36
参考文献	37
第3章 シリコン表面に対する実効エネルギー損失関数及び XPS ソース関数	38
3-1 緒言	38
3-2 REELS-XPS 測定装置	38
3-3 清浄アモルファスシリコン表面	39

3-3-1 REELS-XPS スペクトル測定	39
3-3-2 実効エネルギー損失関数の導出	40
3-3-3 XPS ソース関数の決定	43
3-4 清浄 Si(111)及び酸素吸着 Si(111)表面	44
3-4-1 加熱試料ホルダー及び Cr 蒸着源	44
3-4-2 REELS-XPS スペクトル測定	46
3-4-3 REELS-XPS スペクトル解析	48
3-5 シリコン熱酸化膜表面	52
3-5-1 REELS-XPS スペクトル測定	52
3-5-2 REELS-XPS スペクトル解析	53
3-6 結言	56
参考文献	58
第4章 酸素吸着アモルファスシリコン表面への応用	59
4-1 緒言	59
4-2 測定装置	60
4-3 実験	62
4-3-1 試料表面のアモルファス化	62
4-3-2 REELS-XPS スペクトル測定	64
4-4 実効エネルギー損失関数	65
4-5 酸素吸着に伴う表面プラズモン損失ピークの振る舞いの理論的考察	68
4-6 XPS ソース関数	71
4-7 結言	75
参考文献	77
第5章 表面励起によるエネルギー損失の理論的取り扱い	79
5-1 緒言	79
5-2 エネルギー損失分光法における電子のエネルギー損失	79
5-2-1 測定スペクトルからのエネルギー損失効果の除去	80
5-2-2 Local Dielectric (LD)モデル	80
5-2-3 垂直軌道	83
5-2-4 平行軌道	85
5-3 SR モデルによる DIMFP の導出	91
5-3-1 垂直軌道	92
5-3-2 平行軌道	96
5-3-3 鏡面反射軌道	99
5-4 結言	101

参考文献	103
総括	104
謝辞	106
発表論文リスト	108

序論

荷電粒子のエネルギー損失に関する研究は 1900 年代初めに始まった。以来これは長年の研究課題であり未だに多くの研究がなされている。それは、荷電粒子のエネルギー損失が標的の電子状態の情報をもたらすからである。この荷電粒子のエネルギー損失に関する理論的研究は阻止能の研究で始まった。Bohr は 1913 年に原子模型を報告し、その直後、荷電粒子に対する阻止能の式を導出した。この取り扱いでは原子模型をもとに、原子核に束縛された電子系の励起は“電子の平均振動数”として取り入れられた。その後 1926 年の Schrödinger の波動方程式により量子現象が取り扱われるようになり、その 4 年後の 1930 年には既に Bethe により量子論の範疇で阻止能の表式が得られた。この Bethe の阻止能では標的の電子系の励起は“平均励起エネルギー”として取り扱われ、このとき“総和則”が導入された。その後、1944 年に Landau により阻止能とは全く異なる理論的取り扱いが報告された。これは固体中での荷電粒子のエネルギー損失過程を記述する非弾性散乱断面積が測定スペクトルから直接得られるという画期的な取り扱いであった。それにも関わらず実際にその有用性が確認されたのは 1970 年代になってからであった。

この Landau の取扱いは、電子分光法の分野では 1970 年代に高速の電子線に対するエネルギー損失問題に盛んに応用されるようになり非常に成功を取めた。これに対して“表面”電子分光法の分野への応用は 1980 年代後半になってからであり、その目的も信号電子のエネルギー損失よりもむしろスペクトルに見られるバックグラウンドの正確な除去にあった。これを Tougaard の方法といい、現在その有用性・簡易性から X 線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)スペクトルのバックグラウンド除去法として広く用いられている。しかしながら、そのような中で Yoshikawa *et al.*によって問題点が指摘された。それは Tougaard の方法において無視されている、表面電子分光法における信号電子の表面励起によるエネルギー損失及び弾性散乱の効果である。この Yoshikawa *et al.*の指摘が一つのブレークスルーとなり、信号電子のエネルギー損失、特に表面励起に関する詳細な研究が始まった。

この表面励起に関していえば 1957 年 Ritchie によって理論的に表面プラズモンの存在が予言され、その後 Powell と Swan によって実験的にその存在が確かめられて以来、盛んに研究が行われている。それにも関わらず、表面電子分光法の分野では表面励起があまり取りだたされることがなかった。それよりもむしろ、スペクトルに見られるエネルギー損失構造自体が取り扱われることが少なかった。これは表面電子分光スペクトル解析においては“バックグラウンドを除去した”ピークの強度が情報源であり、表面電子分光法による定量分析には非弾性散乱によるピーク強度の減衰を決める物理量、いわゆる非弾性散乱平均自由行程(IMFP: inelastic mean free path)のみが重要視されてきたためである。

Yoshikawa *et al.*の指摘に端を発し、理論的・実験的な表面励起の取り扱いが盛んになってきた。これらの研究の大部分では、表面励起を含めた電子のエネルギー損失過程のみが取り扱われ、考慮に入れられるべき弾性散乱の効果が殆ど無視されているのが現状である。この意味で Yoshikawa *et al.*が提案した弾性散乱を考慮に入れたスペクトル解析法は他に比べより

正確であり、より詳細な議論が行える。初めに述べたように信号電子のエネルギー損失過程は標的の電子状態と密接な関係がある。すなわち、測定した反射電子エネルギー損失分光法 (REELS: reflection electron energy loss spectroscopy) スペクトルの解析により表面励起の情報が抽出できれば、これはとりもなおさず“表面の”電子状態の情報が得られることとなる。しかしながら、表面電子分光法においては信号電子のエネルギーが低いため固体との相互作用が強く、弾性散乱・非弾性散乱(表面励起)が複雑に作用し合っている。従って、表面励起の情報から電子状態の知見を得るためには、この表面励起の現象自体をより詳細に理解することが不可欠である。また表面励起を含めた非弾性散乱に関する知見が得られれば、これは XPS スペクトルのバックグラウンド除去に応用することができ、XPS スペクトルから得られる組成・結合状態に関する情報のより正確な議論が行える。

以上のような背景のもとで行われた本研究の目的は、“表面電子分光法における信号電子と固体表面との相互作用による表面励起を、実験的・理論的に明らかにする”ことである。ここでは試料として、表面電子分光法により得られる組成・結合状態・電子状態といった情報が非常に重要であるシリコン初期酸化表面を採用した。具体的には、

- ① REELS スペクトル解析による表面励起に関する知見の抽出、
- ② 理論的な表面励起の理解、
- ③ XPS スペクトルによるシリコン表面への酸素吸着モデルの提案、

の3つの要素を研究することとした。

通常行われる表面電子分光法における表面励起も考慮に入れた取り扱いでは、非弾性散乱断面積に相当する differential inverse mean free path (DIMFP)の解析的な表式の導出あるいはそれを用いた実験スペクトルの再現が中心である。また、スペクトル解析による DIMFP の導出においても得られる結果と理論的に得られる DIMFP の結果との比較が主に行われる。これらの理論的取り扱いでの系のモデルあるいはスペクトル解析のための式などは非常に単純化されたものが用いられ、例えば上で述べたように、重要であるはずの弾性散乱さえも殆ど無視されているのが現状である。しかしながら実際に得られるスペクトルは、そこで起きているすべての現象を含んだものとして得られ、単純化したモデルですべてが説明できるわけではない。そのため、例えば再現スペクトルと測定スペクトルに見られる差異は、表面のラフネス・エネルギー損失関数の分散関係などに起因するとされてしまう。

またそれらの研究では、表面電子分光スペクトル測定における標準試料の一つである Au の単体が試料として用いられることが多い。この場合、光学定数から得られるバルクに対する光学エネルギー損失関数自体 100 eV 程度のエネルギー損失領域まで広がった構造を持つ。そのため光学表面エネルギー損失関数もまた高エネルギー損失領域まで広がった損失構造を持ち、このような試料に対しバルク励起・表面励起を議論するのは非常に難しい。それに加え本研究で明らかとなることであるが、シリコン単体のような比較的自由電子金属に近い光学エネルギー損失関数を持つ試料に対しても、そのエネルギー損失構造は通常のバルク及び表面に対する光学エネルギー損失関数のみでは記述できない。

当然、上述のように系をモデル化し理論的な DIMFP の導出を行い、実験スペクトルを理解

することも必要である。しかしながら本研究ではそういう立場ではなく、実験スペクトルを現在最も正確と考えられる解析法により解析して得られる情報から、実験を行いそのスペクトルを解釈するという立場として、どのように現象を理解するかという観点から研究を行った。そのために表面励起を含めた電子の散乱理論から、電子のエネルギー損失がどのようなものであるかを理解し、それをもとに実験スペクトル解析から得られる知見を明らかにすることを目指した。

このように考えると、本研究で採用したシリコン初期酸化表面という試料は上述の理由のみならず、表面励起を研究するという立場から見ても非常に興味深い試料である。シリコンは共有結合物質であるため表面において結合に関与しない余剰の電子が存在し、それらに起因する表面準位が形成される。これらの電子状態は当然信号電子のエネルギー損失に寄与し、このような表面は表面励起という観点から見れば非常にアクティブな表面といえる。この表面に対し酸素吸着あるいは酸化を行えば電子状態が変化し、表面励起のみならずバルク励起も顕著に影響を受けるはずである。実際これらは影響を受け信号電子のエネルギー損失構造に変化が見られるものの、最近のシリコン初期酸化表面の研究ではそれらは酸化膜—シリコン界面に存在する亜酸化層あるいは界面ラフネスに起因するとされてしまう。しかしながら亜酸化種に対する光学エネルギー損失関数自体、その試料作製の難しさから正確なものが得られておらず、また、信号電子の表面・界面・バルク励起によるエネルギー損失を引き起こす固体との相互作用は空間的に広がっており、さらにお互いが相互作用するため、このように界面のみに起因するとするのは肯定できない。そのため、このような表面に対し測定したスペクトル解析から得られる信号電子のエネルギー損失に関する情報から、そこで起きている現象を上述のような観点から理解するのは非常に興味深いといえる。

以下、本研究の要旨を述べる。

第1章 表面電子分光法と信号電子のエネルギー損失

本章ではまず表面電子分光法における信号発生とその後のスペクトル形成について述べる。次にスペクトル形成において支配的である信号電子のエネルギー損失について、高速粒子に対する取り扱い及び、その取り扱いの表面電子分光スペクトルのバックグラウンド除去への応用について説明し、そこで新たに生じた表面励起等の問題について触れ、最後に本研究の目的を述べる。

第2章 REELS 及び XPS スペクトル解析

まず、スペクトルを理解する上で重要となる弾性及び非弾性散乱の理論的取り扱いについて述べ、更に非弾性散乱の一種である表面励起についてよく採用されるいくつかのモデルについて説明する。次に本研究で採用した extended Landau theory に基づいた REELS-XPS スペクトル解析について、解析で使用するモンテカルロシミュレーションも含めて説明する。また、本研究で試料として採用したシリコン初期酸化表面の本研究における位置づけを行う。

第3章 シリコン表面に対する実効エネルギー損失関数及び XPS ソース関数

本章では試料としてアモルファスシリコン、加熱清浄 Si(111)、酸素吸着 Si(111)及びシリコン熱酸化膜を選択し、これらの表面に対し本研究で採用した解析法を応用し、そのシリコン初期酸化表面研究への有用性の確認を行った結果について述べる。ここでは、それぞれの表面に対して測定した REELS-XPS スペクトルの解析により導出したエネルギー損失関数、XPS ソース関数から得られた知見について述べる。

第4章 酸素吸着アモルファスシリコン表面への応用

はじめに最近行われているシリコン初期酸化表面での電子のエネルギー損失構造の解釈について触れ、次に実際に行った実験及び解析について述べる。REELS 解析から得られた実効エネルギー損失関数における表面プラズモン損失ピークの酸素吸着に伴う振る舞いについて明らかにし、さらにこの現象を理解するために、理論的にその現象を説明することを試みた結果について述べる。また、XPS ソース関数においては酸素吸着に伴う Si 2p 及び O 1s 光電子ピークのケミカルシフトと吸着酸素による O 1s 強度の増加量の間に見られる相関を明らかにし、それらをもとにアモルファスシリコン表面への酸素吸着モデルを提案する。

第5章 表面励起の理論的取り扱い

まず、本研究で用いた解析法の基本となる Landau formula について表面励起が存在する場合にどう取り扱うべきかを述べる。次に表面電子分光スペクトルにおける信号電子のエネルギー損失の理論的取り扱いにおいて用いられるいくつかのモデルについて、それらのモデルによって得られる結果の間に見られる差異について詳細に調べ、単純な自由電子金属においてもその損失構造がモデルに依存して大きく変化することを明らかにする。また、それらをもとに、今後、スペクトルに見られるエネルギー損失構造のより詳細な議論を行うために必要な解析式の拡張、シミュレーションコードの開発等を提案する。

最後に本研究を総括し、今後の展望について述べる。

第1章 表面電子分光法と信号電子のエネルギー損失

1-1 緒言

これまで荷電粒子のエネルギー損失についての多くの理論的・実験的研究が行われてきた。これはエネルギー損失が主に標的の電子系との相互作用により起こるため、エネルギー損失の詳細な議論が電子状態の情報をもたらすからである。このような荷電粒子のエネルギー損失について、近年表面電子分光法の分野においても詳細な議論が行われるようになってきた。

表面電子分光法とは、試料表面に電子あるいは光子を照射し、これらプローブと試料との相互作用により生成される電子を信号として検出することにより、試料表面近傍の定性・定量分析を行う分光法である。これらの信号電子は試料内での束縛エネルギーに依存したエネルギーを持って放出されるため、そのエネルギースペクトルから組成・結合状態などの情報が得られる。これら表面電子分光法においては、信号電子のエネルギーが数 keV 程度と非常に低いため試料との相互作用が大きく、試料表面から信号として放出される電子の大部分は表面から数 nm 程度の領域で生成されたものに限られ、表面近傍のみの分析が行えることになる。この信号電子と試料の相互作用は表面近傍のみの分析を可能にする反面、信号電子は固体との相互作用によって起こる多重の弾性・非弾性散乱を被るため、得られるエネルギースペクトルは複雑な過程を経て測定されることになる。特に非弾性散乱は信号電子のエネルギー損失を引き起こすため、非弾性散乱を被った電子は本来の試料情報を含むエネルギー値より低いエネルギーとして観測され、エネルギースペクトルにおけるバックグラウンドを形成する。つまり表面電子分光スペクトルをより正確に理解するためには、スペクトルにおけるバックグラウンドの解釈、すなわち電子のエネルギー損失過程が問題となってくる。

これまで、荷電粒子のエネルギー損失についての研究の大部分は高エネルギー粒子に対するものであり、高エネルギーであるが故に実験結果の理論的検証が比較的成功を収めてきた。しかしながら表面電子分光スペクトルにおける電子のエネルギー損失の議論においては、上述したように相互作用が大きいため、多重の弾性・非弾性散乱の効果が避けられない問題となる。それに加え、表面近傍のみが対象であることが逆に、スペクトルにおける表面プラズモン励起等の表面励起によるエネルギー損失の寄与を増大させ、スペクトル解釈をさらに困難なものとする。

以前は、表面電子分光法における電子のエネルギー損失は信号電子の試料中を走行する間の強度の指数関数的減少、つまり光学における光の吸収係数に相当する電子の非弾性散乱平均自由行程 (IMFP: inelastic mean free path) に関する議論が中心であった。近年、表面電子分光スペクトルの正確なバックグラウンド除去法の提案に端を発して、表面電子分光法におけるエネルギー損失、すなわち非弾性散乱に関するより詳細な議論が行われるようになってきた。本章では、表面電子分光法、高エネルギー荷電粒子におけるエネルギー損失及び、その表面電子分光法への応用とそこで問題となる表面励起について述べ、最後に本研究の目的について述べる。

1-2 表面電子分光法

1-2-1 信号電子の生成過程

表面電子分光法とは、試料表面への電子・光子照射により試料内の電子を励起し、それらの電子のうち試料表面から放出されたものを検出することによりエネルギースペクトルを得る分光法である。ここでは本研究で用いた X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) 及び反射電子エネルギー損失分光法 (REELS: reflection electron energy loss spectroscopy) を中心に述べる。

XPS は別名、化学分析のための電子分光法 (ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis) とも呼ばれる。XPS では、通常入射プローブとして Mg K α (1253.6 eV)あるいは Al K α (1486.6 eV) X 線を試料に照射し、試料内部の原子に束縛されている電子を励起する。これに対し放射光を用いる場合は入射光のエネルギーは可変となる。このとき検出される電子を X 線光電子と呼び、その運動エネルギー E_{KE} は、光子のエネルギー $h\nu$ 、原子内での電子の束縛エネルギー E_{BE} を用いて次式で表される。

$$E_{KE} = h\nu - E_{BE} - \phi \quad (1-1)$$

ここで ϕ は仕事関数であり、試料固有の仕事関数に測定系すべての効果を含んだ仕事関数である。XPS においては光電子のエネルギーはよく結合エネルギーで議論される。すなわち、

$$E_{BE} = h\nu - E_{KE} - \phi \quad (1-2)$$

E_{BE} は各原子の各軌道固有の値を持つため、ピークのエネルギー値から(1-1)あるいは(1-2)を用いて元素の同定が行える。XPS では入射 X 線のエネルギーが高々 1 keV であるため、比較的浅いエネルギーレベルに束縛された電子が励起される。このような浅いレベルの電子はまわりの組成・結合状態・原子構造に依存してその結合エネルギーを変化させることになり、(1-1)あるいは(1-2)式から分かるようにスペクトルにおいて観測されるエネルギーが変化する。これをケミカルシフトと呼び結合状態の情報を含むことになる。つまり、XPS においてはピークの位置とその強度のみならず、ピーク位置のシフトも重要な情報を提供することになる。また、光電子の生成過程が基本的には 1 電子過程であるため、そのシフトが比較的単純に現れる。これが当初本分光法が ESCA と呼ばれた所以である。XPS においては価電子帯にある電子も励起することができ、価電子帯に関する情報も得られる。価電子帯のみを測定する分光法としては UPS (ultra-violet photoelectron spectroscopy) があり、入射プローブに紫外線が用いられる。

光電子が生成された後、原子内で緩和過程が起きる。このとき光電子が放出された準位に形成されたホールに高エネルギー準位にある電子が遷移し、このときの余剰エネルギーを他の電子に受け渡す。この際、エネルギーを受け取った電子は原子外へ放出される。このとき放出される電子をオージェ電子と呼び、オージェ電子を分光する方法をオージェ電子分光法 (AES: Auger electron spectroscopy) という。AES については電子をプローブに用いても測定可能であり、場合によっては X 線励起のものを XAES (X-ray excited AES)、電子励起のものを EAES (electron beam-excited AES) と区別する場合もある。また、AES においてもケミカルシフトが観測されるが、この場合オージェ過程が 3 電子過程であるため XPS に比べその議論が複雑に

なる。

次に REELS スペクトルについて述べる。REELS は電子をプローブとして電子のエネルギー損失を測定する電子エネルギー損失分光法 (EELS) の 1 種で、測定を反射型で行う場合をいう。一般に EELS において対象となるエネルギー損失は、

- ①フォノン励起 (1 eV 以下のエネルギー損失)、
- ②プラズモン励起(集団励起)及びバンド間遷移 (1~100eV)、
- ③内殻励起 (100 eV 以上)、

の 3 つにおおよそ大別される。①では、低エネルギー電子をプローブとして高エネルギー分解能で測定することにより、試料最表面の原子の振動モードを観測し、最表面原子種やその結合手の方向などが情報として得られる[1]。②ではスペクトル中の損失構造から、バンド情報、自由電子金属においてはプラズモン損失ピークの位置から電子密度[2]、あるいはプラズモンの分散関係などが得られる[3]。また、アルミニウムに代表される自由電子ライクな金属では、表面プラズモン損失ピークの表面汚染への敏感さを利用して、そのピークの有無から表面の清浄さの確認が行える[4]。③は通常、分析電子顕微鏡における分光法の一つであり、透過電子エネルギー損失分光法 (TEELS: transmission electron energy loss spectroscopy) と呼ばれ、内殻励起を起こした電子を分光することにより元素分析を行う。特に STEM (scanning transmission electron microscopy) と組み合わせることにより高空間分解能で薄膜試料の元素分析が行える。本研究における REELS 測定では、そのエネルギーを XPS 測定における Si 2p 光電子と同程度の ~ 1 keV とするため、主な損失は②の集団励起になる。しかしながら、本研究での REELS スペクトル解析の目的は上述した組成分析などとは異なり、電子のエネルギー損失に関する情報、つまり非弾性散乱断面積 (実効エネルギー損失関数) の導出を目的とする。

以上、表面電子分光法における信号生成について述べてきたが、表面電子分光法は表面のキャラクタリゼーション、すなわち組成・電子状態・構造の決定を行う上で非常に有効な手段であることも併せて述べておく。表面物性研究においては、これら 3 つの情報がすべて把握できた段階で初めて表面で起こっている現象を理解できたことになる。そのような立場から見れば XPS は、組成・結合状態・電子状態がエネルギースペクトルから得られるという点で非常に有効であるといえる。表面の構造解析については電子をプローブとしたものではこれまで、低速電子回折 (LEED: low energy electron diffraction) あるいは反射高速電子回折 (RHEED: reflection high energy electron diffraction) 等が主要な手段であったが、最近では結晶質試料において見られる X 線光電子の回折現象を利用した X 線光電子回折 (XPD: X-ray photoelectron diffraction) による 3 次元構造解析を試みる研究[5]が精力的に行われていることは興味深いことである。

次節では、試料中で生成された電子によるスペクトル形成について述べる。

1-2-2 表面電子分光スペクトル

前節で述べたように、表面電子分光法ではプローブ照射により試料内部で生成される電子によるエネルギースペクトルを測定する。その際発生した信号電子は、当然のことながらすべてが生成された直後のエネルギー分布をもって測定されるわけではない。その主要因として、

- ①試料内部で発生後試料から放出されるまでの固体との相互作用、
 - ②試料から放出後検出されるまでの測定系による変調、
- が挙げられる。

②は装置の透過関数として取り扱われ、エネルギー分析器及び検出器のエネルギー特性によって決まる。透過関数は、同一メーカーの同一の装置を用いたとしても同じになるとは限らず、測定装置ごとに決める必要がある。しかしながら、常に同一の装置により合金などの定量分析を行う際には標準試料を用いて感度係数として補正することによりほぼ解決できる。問題は異なる装置間で得られたスペクトルを直接比較する場合であり、時にはオーダーすら合わないこともある[6]。そのため、現在表面電子分光法による定量化を目指した標準スペクトル測定などの研究が精力的に行われている[7]。

ここで、エネルギー分析器及び検出器について述べる。エネルギー分析器についていえば、XPS においてはエネルギー分解能に重点が置かれるため同心半球型分析器 (CHA: concentric hemispherical analyzer)、AES においては S/N 比 (signal to noise ratio) が要求されるため円筒鏡型分析器 (CMA: cylindrical mirror analyzer) が通常採用される。これらの構成図を図 1-1 に示す[8,9]。CHA では通常、分析器のインプットレンズによりすべての電子のエネルギーをある一定値まで減速させ分光し、常にエネルギー分解能一定 ($\Delta E/E = \text{一定}$) で測定する constant pass energy mode あるいは $N(E)$ モードが採用される。また CHA においては、常に信号電子のエネルギーを一定比で減速させる constant retarding ratio mode でも測定される。これに対し、CMA ではエネルギー分光を行うために分析器に印可するエネルギーを分光する電子のエネルギー E に比例して常に変化させながら測定を行い、得られるスペクトルは $EN(E)$ モードとなる。従って CMA における透過関数 $T_{\text{CMA}}(E)$ は電子のエネルギー E に比例するとされる。CHA

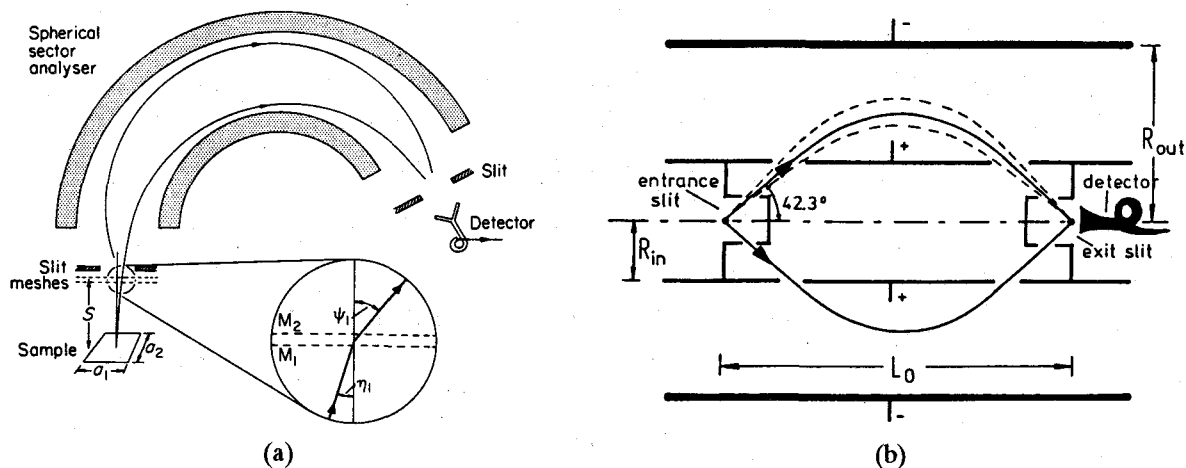


FIG. 1-1. Schematic diagrams of (a) CHA [8] and (b) CMA [9].

においては一定のエネルギーにまで電子を減速させるため分光部分の特性はすべてのエネルギーの電子において一定であり、分光器の特性はインプットレンズによって決まり、透過関数 $T_{\text{CHA}}(E)$ は $E^{-1/2}$ に比例するとされる[8]。検出器においては各エネルギーの電子に対する検出器の感度の違いが影響を与え、さらに経時変化も考慮に入れる必要がある。この解決法としてパルスカウントによる測定があり、この場合エネルギーによる検出器の感度がほぼ問題にならなくなる。本研究においては、REELS 及び XPS 測定は CHA を用いた constant pass energy mode でパルスカウントモードで行ったため、透過関数の補正は CHA のインプットレンズの特性による $E^{-1/2}$ の補正を行った。

次に①試料内部で発生後試料から放出されるまでの固体との相互作用、について述べる。これは信号電子の弾性散乱及び非弾性散乱を引き起こすことになる。電子の弾性散乱は原子核との相互作用により起こり、古典的二体衝突から予測されるように電子と原子核の質量が大きく異なるためエネルギー損失を伴わない。したがって見かけ上スペクトルには影響を与えず、スペクトル解析において通常無視される。しかしながら、表面電子分光法で取り扱うエネルギー領域の電子に対する弾性及び非弾性散乱の平均自由行程の値が同程度であり、弾性散乱により信号電子の軌道が大きく変化することは実際には無視できない効果である。ここで、最近の高精度測定において電子と原子核との相互作用(散乱)による電子のわずかなエネルギー損失が、異なる標的試料間の相対値としてではあるが実験的に測定されたこと[10]を付け加えておく。

より顕著な問題となるのが非弾性散乱過程であり、これは本研究において議論の中心となるものである。非弾性散乱では電子のエネルギー損失を伴うため、測定されるエネルギー Spektrum においてバックグラウンドを形成する事になり、正確なスペクトル解析を行うためにはバックグラウンドの正確な除去が要求される。この意味で、エネルギー損失を被った電子を信号として取り扱う REELS は他の XPS、AES などの分析法と異なる。EELS スペクトルにおける損失構造の理解や、他の表面電子分光法で得られるスペクトル中のバックグラウンドを除去するためには、バックグラウンド(エネルギー損失構造)の形成過程、つまり電子の非弾性散乱過程に関する知見が必要である。最近では本研究を含め REELS スペクトル解析による非弾性散乱断面積の導出や、理論的により正確な非弾性散乱断面積を得ようとする研究が行われている[11-24]。このような表面電子分光 Spektrum を対象としたエネルギー損失に関する研究において問題となるのがまず表面励起の存在であり、さらに多重の弾性散乱の効果がより現象を複雑にする。前節で述べたように表面電子分光法は表面近傍の分析を対象としているため表面励起によるエネルギー損失を顕著に受ける。さらに弾性散乱による電子のランダムウォークにより表面近傍を複雑な軌道をとって走行するため、電子の走行長が長くなり結果的に試料から放出されるまでに非弾性散乱を受ける確率が高くなる。また、表面励起に関する散乱断面積は表面からの距離、進行方向と表面のなす角などに大きく依存するため、より顕著に弾性散乱の効果を受けることになる。

これに対し、これまでのエネルギー損失に関する研究の大部分は高エネルギーの荷電粒子を対象にしたものであり、それらの研究では理論的取り扱いが非常に成功を収めてきた。上

述した表面励起、特に表面プラズモン励起についても最初は高エネルギー荷電粒子に対して理論的に予測されたものである[25]。これら高エネルギー荷電粒子においては、TEELSに見られるように高速であるがゆえ弾性散乱を無視した取り扱いが可能である。また得られるスペクトルの解釈がほとんどバルク励起による非弾性散乱を考慮するだけで行え、表面励起に関しては特別な測定条件[26]以外ではその寄与は無視できるほど小さい。表面電子分光法におけるエネルギー損失の取扱いは理論的には高エネルギー領域での取り扱いをそのまま応用できるものの、エネルギーが低いために固体との相互作用が大きくなり特に弾性散乱及び表面励起をふまえた取り扱いが必要である。次節では、エネルギー損失の取り扱いについて高速荷電粒子の場合を中心に述べる。

1-3 電子のエネルギー損失

ここでは高速の荷電粒子に対して展開された阻止能及び Landau の取り扱いについて述べる。

1-3-1 荷電粒子の阻止能

荷電粒子のエネルギー損失に関する理論的研究は阻止能の研究で始まったといえる。阻止能とは荷電粒子が単位走行長 ds あたりに失うエネルギー dW を表す。阻止能の理論的研究は最初 Bohr により行われた[27]。Bohr の阻止能は次式で表される。

$$\left(-\frac{dW}{ds}\right)_{Bohr} = \frac{2\pi e^4 Z_1^2}{E} NZ_2 \ln\left(\frac{2E}{\hbar\bar{\nu}}\right) \quad (1-3)$$

ここで、 Z_1 、 Z_2 はそれぞれ入射粒子及び標的原子の価数、 N は標的原子の密度、 E は荷電粒子のエネルギー、 $\bar{\nu}$ は束縛電子の平均振動数であり、 NZ_2 は単位体積あたりの標的電子の数を表す。これは高速の荷電粒子が軌道を曲げることなく標的中を通過した際の阻止能を古典的に導出し、標的系の電子の原子核への束縛を振動子として取り扱ったものである。その後 Bethe は第一 Born 近似に基づいた量子論的取り扱いにより次式で表される阻止能の式、いわゆる Bethe の阻止能を導出した[28]。

$$\left(-\frac{dW}{ds}\right)_{Bethe} = \frac{2\pi e^4 Z_1^2}{E} NZ_2 \ln\left(\frac{4E}{I}\right) \quad (1-4)$$

ここで I は平均イオン化エネルギーで次式で表される。

$$Z_2 \ln(I) = \sum_n f_n \ln(\hbar\omega_n) \quad (1-5)$$

$\hbar\omega_n$ は遷移のエネルギー、 f_n は振動子強度と呼ばれ遷移の相対的な確率を表し、振動子強度総和則

$$\sum f_n = Z_2 \quad (1-6)$$

を満たす。(1-5)から分かるように I は f_n の重み付きで全遷移過程を足しあわせそのエネルギーの平均値として表され、その値はおおよそ $I \approx 10Z_2$ [eV] 程度である。

さて、これら Bohr 及び Bethe の阻止能において特徴的な点は、ともに標的の電子系へのエ

エネルギー移行を電子系の遷移の平均値の形で取り入れていることである。また、これらの式は高速粒子を仮定して粒子の軌道が直線であるとして導出されたものである。これらは荷電粒子の軌道に沿った全走行長によって決まる全エネルギー損失量を与え、EELS スペクトルなどに見られる損失構造は直接得られない。これに対し、次節で述べる Landau の取り扱いでは多重非弾性散乱過程が取り扱われているため、dielectric approach [25]あるいは誘電応答理論 [29]などによって得られる非弾性散乱断面積と組み合わせることにより、スペクトルに見られる損失構造が直接得られることになる。

1-3-2 Landau の取り扱い

Landau は 1944 年、荷電粒子のエネルギー損失について上述の阻止能とは全く異なる取り扱いを行った[30]。これは、荷電粒子の軌道が直線という仮定のもとで成立する荷電粒子のエネルギー損失に関する輸送方程式を、ラプラス変換を用いて数学的に厳密に解いた取り扱いである。ここで驚くべきことは、Landau の取扱いはその厳密さにも関わらず 1970 年代まで殆どスペクトル解析に応用されることがなかったことである。

図 1-2 は Landau の取り扱いにおける多重非弾性散乱の概念図である。今、単一のエネルギー E_0 を持った高速の荷電粒子が固体に入射し、固体中を距離 x 通過したときの強度分布 $f(x, \epsilon)$ の変化について考える。ただし、このときの荷電粒子は直線軌道をとるとする。ここで ϵ は初期エネルギー E_0 から測ったエネルギー損失量である。また初期エネルギー E_0 に比べ全エネルギー損失量は十分小さいとする ($E_0 \gg \epsilon$)。入射直前 ($x=0$) の強度分布 $f(0, \epsilon) = \delta(\epsilon)$ は固体中で非弾性散乱を受けることによりその強度分布を徐々に変化させる。このときエネルギー E を持った荷電粒子が単位走行長あたりにエネルギーを ΔE だけ失う確率を $K(E, \Delta E)$ とすると、荷電粒子が距離 x から更に $x+dx$ まで進んだ時の強度分布の変化 $df(x, \epsilon)/dx$ は次式で与えられる。

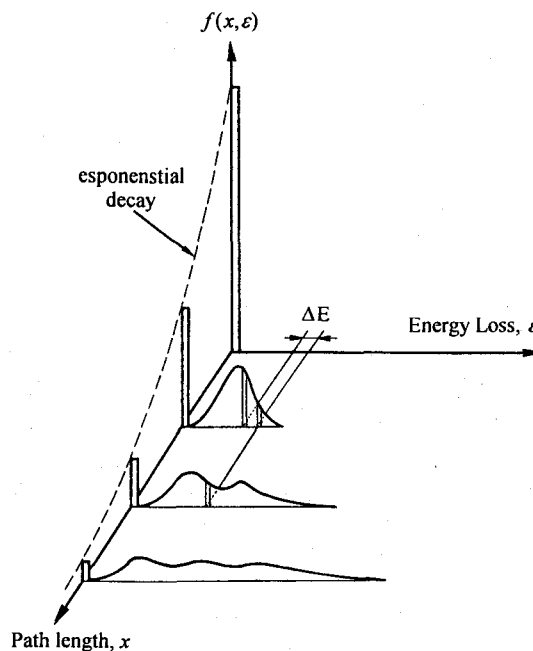


FIG. 1-2. Schematic of the multiple inelastic scattering process in Landau treatment.

$$\begin{aligned}\frac{df(x, \varepsilon)}{dx} &= \int_{-\infty}^{\infty} K(\Delta E) [f(x, \varepsilon - \Delta E) - f(x, \varepsilon)] d(\Delta E) \\ K(\Delta E) &= 0 \quad \text{for } \Delta E < 0 \\ f(x, \varepsilon) &= 0 \quad \text{for } \varepsilon < 0\end{aligned}\tag{1-7}$$

ここで、(1-7)式において $K(E, \Delta E)$ を $K(\Delta E)$ とした。これは $E_0 \gg \varepsilon$ より

$$K(E, \Delta E) = K(E_0 - \varepsilon, \Delta E) \approx K(E_0, \Delta E) \equiv K(\Delta E)\tag{1-8}$$

とおけるからである。Landau はラプラス変換を用いて(1-7)式を解き、強度分布関数 $f(x, \varepsilon)$ として次式を得た。

$$\begin{aligned}f(x, \varepsilon) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{is\varepsilon - x\Sigma(s)} ds \\ \Sigma(s) &= \int_0^{\infty} K(\Delta E) (1 - e^{-is(\Delta E)}) d(\Delta E)\end{aligned}\tag{1-9}$$

$K(\Delta E)$ は DIMFP (differential inverse mean free path) と呼ばれ、IMFP λ_m と次式で表される関係がある。

$$1 = \lambda_m \int_0^{\infty} d(\Delta E) K(\Delta E)\tag{1-10}$$

また、Landau の取り扱いが、散乱現象を確率現象として取り扱った場合に従う Poisson 過程と同等であることが示されている[31]。

ここで、Landau の取り扱いを XPS スペクトル解析における応答理論に適用してみる。一般に表面電子分光法において観測されるスペクトル $J(E)$ は次式で表される。

$$\begin{aligned}J(E) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(E_0) A(E_0 - E) dE_0 \\ A(E_0 - E) &= 0 \quad \text{for } E_0 - E < 0\end{aligned}\tag{1-11}$$

ここで $F(E_0)$ はソース関数と呼ばれ XPS では固体内部で X 線によりエネルギー E_0 で発生する光電子のエネルギー分布 (XPS ソース関数)、REELS においては入射電子のエネルギー分布に相当する。(1-11)式はコンボリューション形式で表されていることから一種の応答理論であり $A(E_0 - E)$ は応答関数と呼ばれ、これが外乱電子に対する固体の応答、すなわち電子の散乱過程を記述することになる。

今深さ Z で X 線により発生する光電子のエネルギー分布を $F(E_0, Z)$ とし、この光電子が試料表面垂直方向に対し角度 θ で試料から放出されたとすると、このときの強度分布 $I(E, Z, \theta)$ は(1-9)式の $f(x, \varepsilon)$ を用いて次式で与えられる。

$$I(E, Z, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} dE_0 F(E_0, Z) f(x, E_0 - E)\tag{1-12}$$

この場合走行長は $x = Z/\cos\theta$ であり、この時点で弾性散乱の効果を無視することになる。光電子の脱出深さ(数十Å)に比べ X 線の減衰距離が ~ 1000 Å と非常に大きいため $F(E_0, Z)$ は $F(E_0)$ とおけるから、(1-12)式を Z について積分することにより観測されるスペクトル $J(E, \theta)$ は、

$$J(E, \theta) = \cos\theta \int_{-\infty}^{\infty} dE_0 F(E_0) \int_0^{\infty} dx f(x, E_0 - E)\tag{1-13}$$

と与えられる。ここではエネルギー分布に興味があるため角度分布の余弦則を表す $\cos\theta$ を無視することにより、光電子のエネルギー分布に対して次式が得られる。

$$J(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE_0 F(E_0) \int_0^{\infty} dx f(x, E_0 - E) \quad (1-14)$$

(1-11)式との比較により応答関数が

$$A(E_0 - E) = \int_0^{\infty} dx f(x, E_0 - E) \quad (1-15)$$

と得られる。これが Landau の取り扱いと XPS における応答理論の関係であり、Landau の取り扱いにおける単色のエネルギー分布をもった電子の走行長 x でのエネルギー分布の変化を、全深さに渡って積分したものが応答関数に相当することを表している。しかしながら、以上の取り扱いにおいては電子の軌道は直線であり弾性散乱の効果は無視されていることをもう一度述べておく。

次に Landau の式(1-12)をエネルギーに関するフーリエ空間で取り扱うことにより Landau formula を導出する。深さ Z で発生した電子の角度 θ 方向でのエネルギー分布を表すコンボリューション形式の(1-12)式をエネルギーに関してフーリエ変換すると、(1-9)第1式より $f(x, \varepsilon)$ のフーリエ変換が $e^{-x\Sigma(s)}$ であることから次式が得られる。

$$\tilde{I}(s, Z, \theta) = \tilde{F}(s, Z) e^{-x\Sigma(s)} \quad (1-16)$$

ここで s はエネルギーに関するフーリエ変数であり、チルダはフーリエ変換を表す。また(1-9)第2式は(1-10)式を用いて次式のように書き換えられる。

$$\Sigma(s) = \lambda_m^{-1} - \tilde{K}(s) \quad (1-17)$$

(1-17)を用いることにより(1-16)の指数部分は級数展開できて、

$$e^{-x\Sigma(s)} = e^{-x/\lambda_m} \sum_{n=0}^{\infty} \left[x \tilde{K}(s) \right]^n / n! \quad (1-18)$$

与えられる。(1-16)を Z に関して積分するために、ソース関数の Z 依存性は無視できることから $\tilde{F}(s)$ とし、さらに指数関数部分に(1-18)を代入して、

$$\tilde{I}(s, \theta) = \int_0^{\infty} dZ \tilde{I}(s, Z, \theta) = \cos \theta \tilde{F}(s) \lambda_m \sum_{n=0}^{\infty} \left[\lambda_m \tilde{K}(s) \right]^n \quad (1-19)$$

と得られる。ここで観測されるスペクトルを角度に関して一様にしたもののフーリエ変換として次式を定義する。

$$\tilde{J}(s) = \frac{1}{\cos \theta} \tilde{I}(s, \theta) = \frac{1}{\cos \theta} \int_0^{\infty} dZ \tilde{I}(s, Z, \theta) \quad (1-20)$$

これを用いて(1-19)式は次式のように書き換えられる。

$$\tilde{J}(s) = \tilde{F}(s) \lambda_m \sum_{n=0}^{\infty} \left[\lambda_m \tilde{K}(s) \right]^n \quad (1-21)$$

これを Landau formula と言う。(1-11)式と比較することにより応答関数のフーリエ変換が次式で表されることが分かる。

$$\frac{\tilde{J}(s)}{\tilde{F}(s)} = \lambda_m \sum_{n=0}^{\infty} \left[\lambda_m \tilde{K}(s) \right]^n \quad (1-22)$$

ここで(1-21)式の持つ意味を見てみる。右辺の $\left[\lambda_m \tilde{K}(s) \right]^n$ はエネルギーに関するフーリエ変換の n 回の積であり、エネルギー空間では $\lambda_m K(\Delta E)$ の n 回のコンボリューションを意味する。

$K(\Delta E)$ がDIMFPであることから、この n 回のコンボリューションは光電子が試料から放出される前に n 回の非弾性散乱を被ることに相当し、各 n 次の項はそれぞれ n 回の非弾性散乱を受けた光電子のスペクトルを表している。以上から分かるように、Landauの取り扱いでは、荷電粒子の軌道が直線という仮定が成立する系での荷電粒子の多重非弾性散乱を、非弾性散乱断面積に相当するDIMFPが与えられれば、全くの近似なしに正確に取り扱えることになる。

以上、Landauの取り扱い及びLandau formulaについて述べた。このLandauの取り扱いにおいても阻止能の取り扱い同様、荷電粒子の軌道が直線であるという仮定がなされている。この意味で、Landauの取り扱いによるスペクトル解析で最も成功したのがTEELS解析である。図1-3がその例であり、TEELS スペクトル (a) の解析により散乱断面積に相当する single scattering spectrum (b) が得られている[32]。次節では、このLandauの取り扱いの表面電子分光法への応用について Tougaard の方法[33]を中心に述べる。

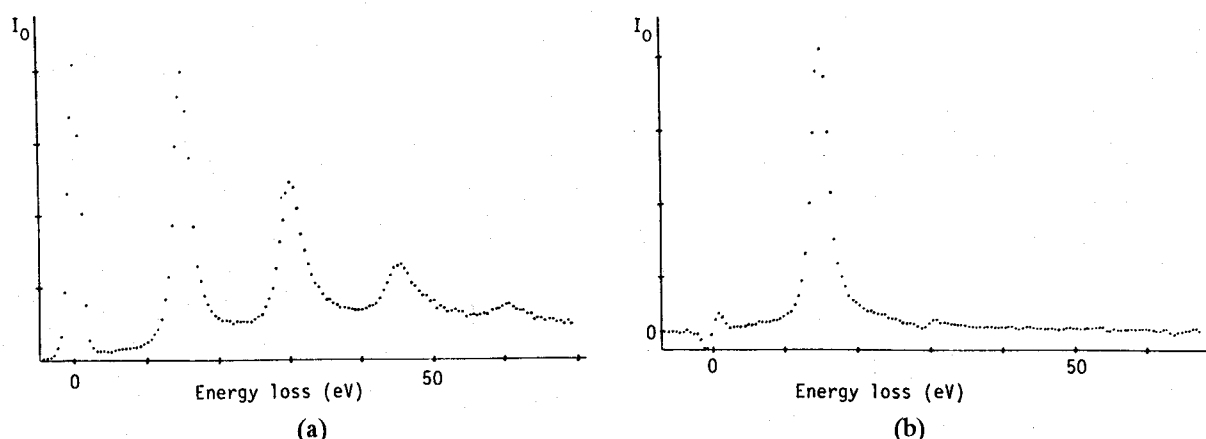


FIG. 1-3. TEELS analysis to extract the single loss spectrum from the measured spectrum. (a) experimental multiple electron energy loss spectrum recorded from an aluminum foil at 100 kV accelerating voltage. (b) the single loss spectrum retrieved from (a) [32].

1-4 表面電子分光スペクトル解析におけるバックグラウンドの取り扱い

表面電子分光スペクトルは非弾性散乱を被ることによりエネルギーを失った電子によって形成されるバックグラウンドを伴って測定される。XPS等で定量的な議論あるいは多体効果の研究を行う際はこのバックグラウンドの正確な除去が要求される。図1-4に通常用いられるバックグラウンド除去法である直線近似及びShirleyの方法[34]を示す。直線近似とはその名の通りバックグラウンドをピークの両端2点間を結ぶ直線で近似する。Shirleyの方法では、あるエネルギーでのバックグラウンドはそれより高運動エネルギー側のピーク面積に比例するとしてバックグラウンドが決定される。このShirleyの方法は、スペクトルを応答理論的に表した(1-11)式において応答関数がエネルギー損失量($E_0 - E$)に依存しない、すなわち $A(E_0 - E) = \text{一定}$ として取り扱われていることになる。これらの方法ではスペクトル解析を行うためにピークの両端2点を選択する必要があることからバックグラウンドの決定に任意性を伴い、また電子の非弾性散乱過程が正確に取り入れられていないという問題点がある。そこで提案

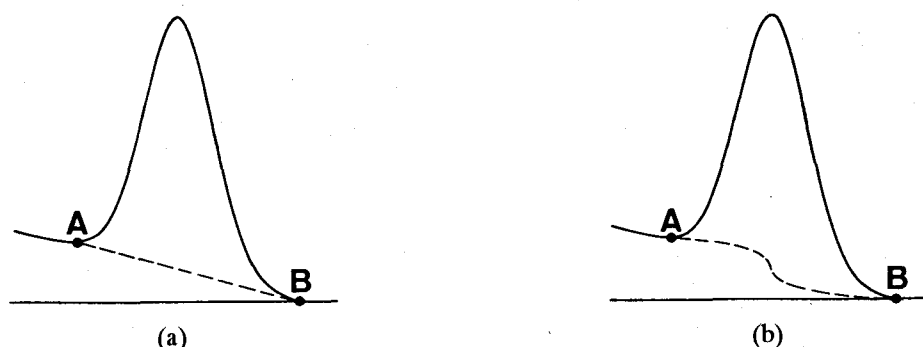


FIG. 1-4. Schematic of the background subtraction method; (a) linear approximation and (b) Shirley method.

されたのが Tougaard の方法[33]である。Tougaard の方法とは Landau の取り扱いにおける(1-14)式をデコンボリューション形式で表したもので、XPS ソース関数 $F(E_0)$ は測定した XPS スペクトル $J(E)$ より次式を用いて決定される。

$$F(E_0) = J(E_0) - \lambda_n \int_{E_0}^{\infty} dE K(E - E_0) J(E) \quad (1-23)$$

ここで注目すべきは、Landau の式を基本とするため多重非弾性散乱の効果が正確に取り入れられており、また上述の他の方法のように 2 点を選択する必要がないことである。つまり DIMFP $K(\Delta E)$ を与えれば多重非弾性散乱を考慮に入れたバックグラウンド除去が行えることになる。さらに、遷移金属・貴金属に対する DIMFP の形状が非常に似ていることから DIMFP としてユニバーサルなものも提案され[35]、さらに深さ方向の組成プロファイルを考慮に入れてソフトウェア化され[36]、現在広く用いられている。

前節で述べたように Landau の取扱いは荷電粒子の軌道が直線と見なせる場合のみ、正確に多重非弾性散乱過程を取り扱っており、高速の荷電粒子に対してのみ直接応用できる。しかしながら、表面電子分光法における信号電子 (数 keV 以下) にとっては弾性散乱と非弾性散乱は同程度の確率で起きる現象であるため、実際はスペクトル解析において弾性散乱により電子の軌道が大きく変化する効果を見捨てることはできない。それにも関わらず無視されているのは、その効果を上述のような解析解に導入するのが困難なためである。そこで提案されたのが次章で述べる Landau formula を拡張した extended Landau theory 及び、モンテカルロシミュレーションにより弾性散乱効果を取り入れたスペクトル解析法である[19]。この解析法を用いることにより多重弾性及び非弾性散乱を考慮に入れた取り扱いが可能となった。更に本解析法により得られた結果から、表面電子分光法においても表面損失が非常に重要であり、スペクトル解析においてその効果を考慮する必要があることが指摘された[19]。次節では表面電子分光法における表面励起について述べる。

1-5 表面電子分光法と表面励起

表面電子分光法で取り扱われる表面励起は主に表面プラズモン励起である。表面プラズモンに関する研究は1957年にRitchieによって理論的にその存在が予測されたことにより始まり[25]、1959年にPowellとSwanが実験的にその存在を確認した[37]。その後多くの研究がなされてきたにも関わらず、表面電子分光スペクトルのバックグラウンド除去の観点からいえば、その効果は近年まで注目されることがなかった。これは表面電子分光スペクトルによる定量分析においてはIMFPの値の方が重要視されていたためである。そのような中で前節で述べたTougaardとSigmundによってXPSのバックグラウンド除去法が提案され[33]、電子の非弾性散乱をより正確に考慮に入れた取り扱いが可能になったことは画期的なことであった。しかしながらTougaardの方法を用いた研究においても当初は表面励起は考慮には入れられず、バックグラウンド除去により得られたXPSソース関数において見られた高結合エネルギー側のテールはX線により光電子が生成される際に起きるプラズモン励起、すなわちintrinsicプラズモン励起によるものと解釈されていた[38]。図1-5にTougaardによって得られたソース関数の一例を示す[38]。これはAl K α 励起のAuのXPSスペクトルであり、(a) Au 4f、(b) Au 4dを示している。図中、測定スペクトル・ソース関数・バックグラウンドが示しており、ソース関数がテールを引いていることが分かる。ここでintrinsicプラズモン励起に対して、信号電子が試料中を走行している間に励起する通常のプラズモンはextrinsicプラズモン励起と呼ばれる。

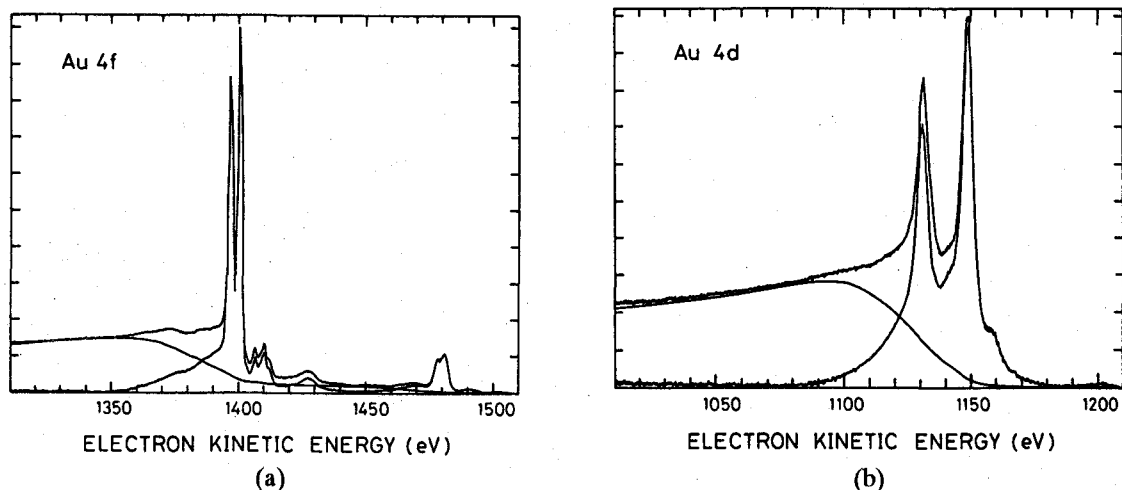


FIG. 1-5. Experimental Al K α excited (a) 4f and (b) 4d spectra of Au (upper curves) and the source functions (lower curves). The difference curves are the background signal of inelastically scattered electrons [38].

その後、Yoshikawa *et al.*はAuに対して1 keV電子を用いて測定したREELSスペクトルにおいて表面励起の効果が非常に大きいことを見出し、さらにXPSスペクトルのバックグラウンド除去において表面励起を考慮に入れる必要性を指摘した[19]。この指摘が表面電子分光法における表面励起に関する詳細な研究の発端となったと言える。図1-6はYoshikawa *et al.*によってREELS解析により得られたAuに対するエネルギー損失関数である[19]。エネルギー

損失関数とは EELS 測定などにおけるエネルギー損失構造を決定する物理量で、誘電関数 $\epsilon(\omega)$ を用いてバルクに対しては $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ 、表面励起に関しては $\text{Im}[-1/\{\epsilon(\omega)+1\}]$ で与えられる[39]。図 1-6 には光学バルク及び表面エネルギー損失関数も併せて示してあり、これらは光学定数から計算される。図 1-6 から分かるように Au において REELS スペクトルから得られる損失関数は光学表面エネルギー損失関数に非常に近いことが分かる。またこのエネルギー損失関数を用いたバックグラウンド除去により決定した Au に対する XPS ソース関数を図 1-7 に示す[19]。図 1-5 との比較から、Tougaard の方法によって得られたソース関数に見られたメインピークの高運動エネルギー側に存在するテールが、適切なエネルギー損失関数を用いることによりほぼ除去できていることが分かる。アルミニウムなどの自由電子ライクな金属においては表面励起(表面プラズモン励起)によるエネルギー損失の寄与の大きさが実験的にも理論的にも認められていたが、Au においてもその寄与が大きいことがスペクトル解析から見出されたことは一つのブレークスルーであった。それまで Au に代表されるような貴金属あるいは遷移金属において表面励起の寄与が注目されなかった理由として、それらの物質ではバルクに対する光学エネルギー損失関数自体が、いくつかのピークは存在するものの $\Delta E=100$ eV 程度の領域までブロードな損失構造を持つことが挙げられるであろう。

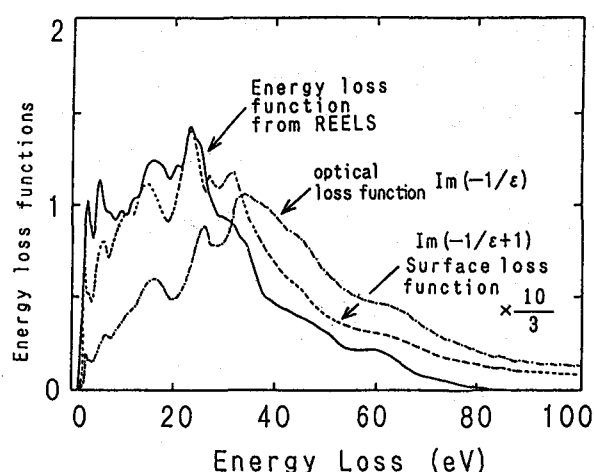


FIG. 1-6. Comparisons of the newly obtained energy loss function for Au obtained from REELS analysis with the optical bulk energy loss function, $\text{Im}[-1/\epsilon]$, and the surface energy loss function, $\text{Im}[-1/(\epsilon+1)]$, [19].

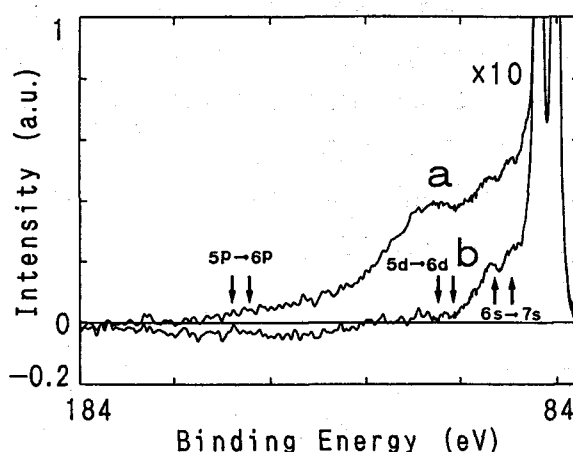


FIG. 1-7. Au 4f XPS source functions derived using optical energy loss function (see FIG. 1-6) for curve a and the newly obtained energy loss function (see FIG. 1-6) for curve b [19].

通常表面励起に関するポテンシャルは表面から真空側・固体内部側共に $\exp(-\alpha|z|/\nu)$ の形で広がっているとされる。ここで、 $\hbar\omega$ はエネルギー損失、 $|z|$ は試料表面からの距離、 ν は電子の速さである。これよりこのポテンシャルの固体表面からの有効距離はおおよそ $\sim \nu/\omega$ で与えられることが分かる。ここで表面プラズモンのエネルギーを $\hbar\omega=12$ eV、電子のエネルギーを 1000 eV とすると、有効距離は ~ 10 Å となる。1 keV 程度の電子に対する IMFP が 20 Å 程度であることから考えても表面励起が如何に大きな影響をスペクトルに与えるかが分かる。

Yoshikawa *et al.* の指摘により表面励起の重要性が認められ、その後表面電子分光法におけ

る表面励起に関する様々な研究が行われている。それらは本研究を含めて、測定した REELS スペクトルからの表面励起の効果を含んだエネルギー損失関数あるいは DIMFP の導出や、表面励起を考慮に入れた理論的取り扱いによる DIMFP の導出[11-24] である。これらの研究のいくつかでは、当初はスペクトルのバックグラウンドの正確な除去が目的であったものの、現在では表面電子分光法における表面励起の取り扱いが目的となっている。次節ではこれらをふまえて本研究の目的について述べる。

1-6 本研究の目的

以上、表面電子分光スペクトルの解釈における問題点、特に表面励起について述べた。このような背景をもとに、筆者は表面電子分光スペクトルを正確に理解するには表面励起に関するより詳細な知見が必要であると考えた。そこで“表面電子分光法における信号電子と固体表面との相互作用による表面励起を、実験的・理論的に明らかにする”ことを目的として本研究を行った。

本研究を行うに当たり、試料としてシリコン初期酸化膜を選択した。現在 MOS デバイスのさらなる薄膜化を達成するために数 nm 以下の良質のゲート酸化膜が望まれており、シリコン基板の初期酸化機構の解明を目指した多くの研究がなされている。そのような研究において表面電子分光法もまた非常に有効な手段として用いられている。これは表面電子分光法から得られる、組成・結合状態・電子状態といった情報が重要な要因となるからである。

本研究は大別して以下の3要素からなる。一つ目はシリコン表面に対して測定した REELS スペクトル解析による信号電子のエネルギー損失、特に表面励起に関する知見の抽出である。二つ目は理論的な表面励起の理解、そして最後が実験スペクトル解析から得られた表面励起に関する知見の XPS スペクトルのバックグラウンド除去への応用、である

参考文献

- [1] M. Nishijima, K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi and M. Onchi, *Surf. Sci.* **158**, 422 (1985).
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (6th edition) (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [3] H. Reather, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, (Springer-Verlag, New York, 1980).
- [4] D. Massignon, F. Pellerin, J. M. Fontaine, C. Le Gressus and T. Ichinokawa, *J. Appl. Phys.* **51**, 808 (1980).
- [5] S. Omori, H. Ishii and Y. Nihei, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1689 (1997).
- [6] M. P. Seah and G. C. Smith, *Surf. Interface Anal.* **15**, 751 (1990).
- [7] For instance, Y. Takeichi, K. Goto and V. Gaidarova, *Appl. Surf. Sci.* **100/101**, 25 (1996).
- [8] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **2**, 222 (1980).
- [9] A. Barrie, in *Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, edited by D. Briggs (Heyden, London, 1977).
- [10] K. Nishimura, Y. Takeichi, K. Goto and R. Shimizu, 28p-ZT-3, in Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting, 1996, of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, pp621 (*in Japanese*).
- [11] S. Tougaard and P. Sigmund, *Phys. Rev. B* **25** 4452 (1982).
- [12] S. Tougaard, *Surf. Interface. Anal.* **11**, 453 (1988).
- [13] F. Yubero and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **46**, 2486 (1992).
- [14] F. Yubero, J. M. Sanz, B. Ramskov and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **53**, 9719 (1996).
- [15] F. Yubero, D. Fujita, B. Ramskov and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **53**, 9728 (1996).
- [16] A. C. Simonsen, F. Yubero and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **56**, 1612 (1997).
- [17] J. L. Garvasoni and N. R. Arista, *Surf. Sci.* **260**, 329 (1992).
- [18] J. L. Garvasoni, N. R. Arista, R. O. Barrachina and A. Gras-Martí, *Nucl. Instr. Meth. B* **67**, 659 (1992).
- [19] H. Yoshikawa, Y. Irokawa and R. Shimizu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1984 (1995).
- [20] T. Nagatomi, Z.-J. Ding and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **359**, 163 (1996).
- [21] T. Nagatomi, T. Kawano and R. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **83**, 8016 (1998).
- [22] Z.-J. Ding, *Phys. Rev. B* **55**, 9999 (1997).
- [23] Y. F. Chen and C. M. Kwei, *Surf. Sci.* **364**, 131 (1996).
- [24] Y. F. Chen and Y. T. Chen, *Phys. Rev. B* **53**, 4980 (1996).
- [25] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
- [26] P. E. Batson, *Ultramicroscopy* **11**, 299 (1983).
- [27] N. Bohr, *Phil. Mag.* **25**, 10 (1913).
- [28] H. Bethe, *Ann. Physik.* **5**, 325 (1930).
- [29] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, (W. A. Benjamin, New York, 1964).
- [30] L. Landau, *J. Phys. (Moscow)* **8**, 201 (1944).

- [31] J. M. Whelan, J. Phys. C: Solid St. Phys. **9**, L195 (1976).
- [32] C. H. Spence, Ultramicroscopy **4**, 9 (1979).
- [33] S. Tougaard and P. Sigmund, Phys. Rev. B **25**, 4452 (1982).
- [34] D. A. Shirley, Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972) .
- [35] S. Tougaard, Solid State Commun. **61**, 547 (1987).
- [36] S. Tougaard, “QUSES: Software Packet for Quantitative XPS/AES of Surface Nano-Structures by Inelastic Peak Shape Analysis”, 1994.
- [37] C. J. Powell and J. B. Swan, Phys. Rev. **115**, 869 (1959).
- [38] S. Tougaard, Phys. Rev. B **34**, 6779 (1986).
- [39] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, (Plenum, New York, 1986)

第2章 REELS 及び XPS スペクトル解析

2-1 緒言

表面電子分光スペクトルにおいては非弾性散乱によるエネルギー損失、特に試料表面近傍で起きる表面励起が非常に重要な役割を果たすため、表面励起を含めた非弾性散乱に対する議論が行われるようになってきた。しかしながら実際には非弾性散乱のみならず弾性散乱の効果も考慮に入れなければならない。これは表面電子分光法における信号電子のエネルギー領域では、弾性散乱及び非弾性散乱平均自由行程が同程度の値を持つためである。弾性散乱においては広角散乱が起こり得、電子の軌道が通常の取り扱いにおいて仮定される直線軌道からはずれる。その結果信号電子の試料中での走行長が長くなり、非弾性散乱を被る確率が大きくなる。また遷移金属・貴金属などにおいては弾性散乱の微分断面積が散乱角に大きく依存し散乱角に関して異方性が見られるため、得られるスペクトルは弾性散乱の影響をより受けたものとなる[1]。従って、非弾性散乱によるエネルギー損失のみを考慮に入れたスペクトルの取り扱いでは不十分である。にも関わらず弾性散乱を無視した取り扱いが主に行われてきた。これは弾性散乱による電子のランダムウォークを解析的な理論式に取り入れることが困難なためである。このような試料中での電子の散乱過程を記述するために有効な手段としてモンテカルロシミュレーションが挙げられる。そこで前章で述べた荷電粒子のエネルギー損失に関する Landau formula を拡張し、さらにモンテカルロシミュレーションと組み合わせることにより弾性散乱の効果も含んだ解析法が Yoshikawa *et al.*によって提案された[2]。これが extended Landau theory によるスペクトル解析である。本章では、まず電子の散乱現象の理論的取り扱いについて述べる。次に extended Landau theory 及びこれを用いた REELS 及び XPS スペクトル解析、モンテカルロシミュレーションによる電子の軌道計算について述べ、最後に本研究で試料として採用したシリコン初期酸化表面の本研究における位置づけを行う。

2-2 電子の散乱過程

信号電子の固体中での散乱現象を理解するには散乱断面積に関する知見が不可欠である。また、本研究のようにモンテカルロシミュレーションによる電子の軌道計算を行うためには、より正確な散乱断面積が必要になる。ここでは、本研究におけるモンテカルロシミュレーション及び REELS-XPS スペクトル解析において採用した弾性散乱及び非弾性散乱断面積について述べる。

2-2-1 弾性散乱

表面電子分光法における信号電子の弾性散乱を記述するために、Mott の散乱断面積[3]が通常採用される。Mott 散乱断面積とは相対論的波動方程式である 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方法である。本研究で取り扱う表面電子分光法における信号電子のエネルギーは高々1 keV 程度であるが、このような低エネルギー電子の弾性散乱においても相対論的取り扱いが必要であることが指摘されている[4]。これは電子が弾性散乱

を被る際原子核の近くを通過し、ポテンシャルにより光速近くまで加速されることによる。

中心力場における相対論的 Dirac 方程式は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}(W-V+1)\varphi_1 + (p_1 - ip_2)\varphi_4 + p_3\varphi_3 &= 0 \\ (W-V+1)\varphi_2 + (p_1 + ip_2)\varphi_3 - p_3\varphi_4 &= 0 \\ (W-V-1)\varphi_3 + (p_1 - ip_2)\varphi_2 + p_3\varphi_1 &= 0 \\ (W-V-1)\varphi_4 + (p_1 + ip_2)\varphi_1 - p_3\varphi_2 &= 0\end{aligned}\quad (2-1)$$

ここで、 W は mc^2 単位で測った全エネルギー、 V は原子ポテンシャル、 $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4)$ は相対論的波動関数である。また、 p_1, p_2, p_3 はそれぞれ

$$p_1 = -i\frac{\partial}{\partial x} \quad p_2 = -i\frac{\partial}{\partial y} \quad p_3 = -i\frac{\partial}{\partial z} \quad (2-2)$$

である。本節では原子単位系($e=m=\hbar=1$)を用いている。漸近解では波動関数 4 成分は独立ではなく、結局 φ_3, φ_4 のみ取り扱えばよくなる。入射方向(z)に対し平行、反平行スピンをもった入射電子に対する散乱波はそれぞれ、

$$\begin{pmatrix} \varphi_3^\uparrow \\ \varphi_4^\uparrow \end{pmatrix} = e^{ikz} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{e^{ikr}}{r} \begin{pmatrix} f_1(\theta, \phi) \\ g_1(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (2-3)$$

$$\begin{pmatrix} \varphi_3^\downarrow \\ \varphi_4^\downarrow \end{pmatrix} = e^{ikz} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{e^{ikr}}{r} \begin{pmatrix} g_2(\theta, \phi) \\ f_2(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

で与えられる。ここで f, g は direct scattering amplitude および spin-flip scattering amplitude と呼ばれ、それぞれ散乱においてスピンが変化しなかった成分、した成分の散乱振幅を表す。これら f, g の解は(2-1)式より得られる。平行、反平行スピンに対し Dirac 方程式の解は、

$$\begin{pmatrix} \varphi_3^\uparrow \\ \varphi_4^\uparrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (l+1)G_l P_l(\cos\theta) \\ -G_l P_l^1(\cos\theta)e^{i\phi} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \varphi_3^\downarrow \\ \varphi_4^\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} lG_{-l-1} P_l(\cos\theta) \\ G_{-l-1} P_l^1(\cos\theta)e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad (2-5)$$

$$\begin{pmatrix} \varphi_3^\downarrow \\ \varphi_4^\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_l P_l^1(\cos\theta)e^{-i\phi} \\ (l+1)G_l P_l(\cos\theta) \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \varphi_3^\uparrow \\ \varphi_4^\uparrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -G_{-l-1} P_l^1(\cos\theta)e^{-i\phi} \\ lG_{-l-1} P_l(\cos\theta) \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

で与えられる。ここで、 $P_l(\cos\theta), P_l^1(\cos\theta)$ は Legendre 多項式および陪関数である。ここで G_l は方程式

$$\begin{aligned}\frac{d^2 G_l}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} - \frac{\alpha'}{\alpha} \right) \frac{dG_l}{dr} + \left[\alpha\beta - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{l}{r} \frac{\alpha'}{\alpha} \right] G_l &= 0 \\ \alpha = (W-V+1) \quad \beta = (W-V-1) \quad \alpha' = \frac{d\alpha}{dr}\end{aligned}\quad (2-7)$$

の解である。今興味あるのは $r \rightarrow \infty$ の極限である。この極限で(2-7)式は、

$$\frac{d^2 G_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dG_l}{dr} + \left[K^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] G_l = 0 \quad (2-8)$$

となる。ここで $K^2 = W^2 - 1$ である。(2-8)式は球 Bessel 関数に対する微分方程式であるから漸近解として次式の解が得られる。

$$G_l \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{Kr} \sin\left(Kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l\right) \quad (2-9)$$

$$G_{-l-1} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{Kr} \sin\left(Kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_{-l-1}\right) \quad (2-10)$$

ここで η_l および η_{-l-1} は位相シフトである。ここで(2-5)式の解を次のように結びつけて(2-3)式の漸近解を持つ関数が得られる。

$$\varphi_3^\dagger = \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ (l+1)e^{i\eta_l} G_l + l e^{i\eta_{-l-1}} G_{-l-1} \right\} i^l P_l(\cos\theta) \quad (2-11)$$

$$\varphi_4^\dagger = \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ -e^{i\eta_l} G_l + e^{i\eta_{-l-1}} G_{-l-1} \right\} i^l P_l^1(\cos\theta) e^{i\phi} \quad (2-12)$$

これより、

$$f_1(\theta, \phi) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ (l+1)(e^{2i\eta_l} - 1) + l(e^{2i\eta_{-l-1}} - 1) \right\} P_l(\cos\theta) \quad (2-13)$$

$$g_1(\theta, \phi) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ -e^{2i\eta_l} + e^{2i\eta_{-l-1}} \right\} P_l^1(\cos\theta) e^{i\phi} \quad (2-14)$$

が得られる。反平行スピンの対しては次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} f_2(\theta, \phi) &= f_1(\theta, \phi) = f(\theta) \\ g_2(\theta, \phi) &= -g(\theta) e^{-i\phi} \end{aligned} \quad (2-15)$$

ここで $g_1(\theta, \phi) = g(\theta) e^{i\phi}$ である。よって非偏極電子に対する微分散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \quad (2-16)$$

で与えられる。また位相シフトは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \tan \eta_k &= \frac{Kj_{l+1}(Kr) - j_l(Kr) \left[(W+1) \tan \phi_k + (1+l+\kappa)/r \right]}{Kn_{l+1}(Kr) - n_l(Kr) \left[(W+1) \tan \phi_k + (1+l+\kappa)/r \right]} \\ \kappa &= -l-1, l \end{aligned} \quad (2-17)$$

ここで、 $j_l(Kr)$ 及び $n_l(Kr)$ は Bessel 及び Neumann 球関数で、 ϕ_k は次式を満たす。

$$\frac{d\phi_k}{dr} = \frac{\kappa}{r} \sin 2\phi_k + (W-V) - 2\cos 2\phi_k \quad (2-18)$$

原子ポテンシャル $V(r)$ としては、電子の交換相互作用を考慮に入れた Thomas-Fermi-Dirac (TFD) ポテンシャル[5]を用いている。このポテンシャルでは原子番号依存性が解析的に与えられており、断面積の計算において非常に便利であるという特徴がある。

図 2-1 に Mott 断面積により計算した(a) Al 及び(b) Au に対する弾性散乱の微分散乱断面積を示す[6]。図から分かるように、Au 等重元素においては広角散乱側で振動構造が見られることが分かる。TFD ポテンシャルを用いて得られた Mott 断面積の妥当性については、蒸気状の金での実験結果との比較により確認されている[7]。

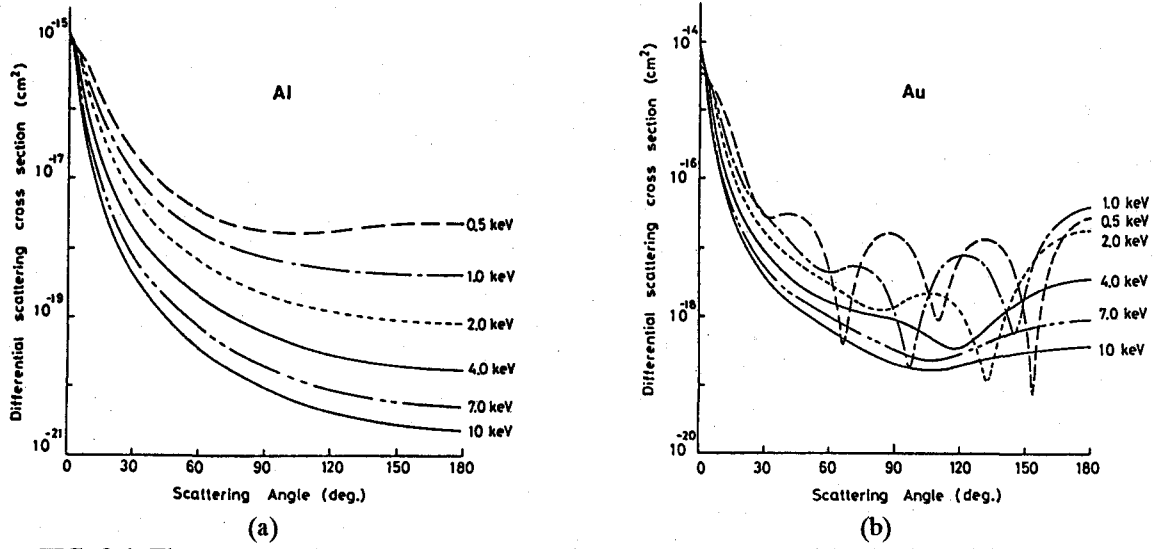


FIG. 2-1. The differential cross-sections for elastic scattering calculated for (a) Al and (b) Au [6].

2-2-2 非弾性散乱

バルク固体中での電子の非弾性散乱を記述する differential inverse mean free path (DIMFP)では、誘電関数により系の応答を表すものとして dielectric approach [8]および誘電応答理論による導出[9]がある。前者は荷電粒子という外乱に対する系の応答を古典電磁気学で取り扱ったものであり、後者は荷電粒子による摂動を量子論的に取り扱って得られるが、両者は同一の結果となる。ここでは dielectric approach による DIMFP の導出を行う。

無限に広がった固体中を速度 $\mathbf{v}$ で走行する外乱電子を考える。この電子による電荷分布 $\rho(\mathbf{r}, t)$ は次式で与えられる。

$$\rho(\mathbf{r}, t) = -e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t) \quad (2-19)$$

これを $\mathbf{r}$ 及び t に関してフーリエ変換すると、

$$\rho(\mathbf{k}, \omega) = -2\pi e\delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \quad (2-20)$$

と書ける。(2-20)式から、 $\mathbf{r}, t$ についてのフーリエ空間における Poisson 方程式は誘電関数 $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて次式で表せる。

$$\begin{aligned} k^2 \epsilon(\mathbf{k}, \omega) \phi(\mathbf{k}, \omega) &= 4\pi\rho \\ &= -8\pi^2 e\delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \end{aligned} \quad (2-21)$$

これよりスカラーポテンシャル $\phi(\mathbf{k}, \omega)$ は、

$$\phi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-8\pi^2 e}{k^2 \epsilon(\mathbf{k}, \omega)} \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \quad (2-22)$$

で与えられる。電子のエネルギー損失を計算するためには誘起スカラーポテンシャルが必要であり、これは(2-22)で与えられるスカラーポテンシャルから電子のセルフスカラーポテンシャル、

$$\phi^{\text{self}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-8\pi^2 e}{k^2} \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \quad (2-23)$$

を引くことにより得られる。よって誘起スカラーポテンシャルは

$$\phi^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-8\pi^2 e}{k^2} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - 1 \right] \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \quad (2-24)$$

となる。

ここで、(2-21)、(2-23)式より得られる

$$\phi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\phi^{\text{self}}(\mathbf{k}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} \quad (2-23a)$$

の意味について考えてみる。これは誘電関数 $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ が、外乱電子によって生じるセルフスカラーポテンシャル $\phi^{\text{self}}(\mathbf{k}, \omega)$ が固体内部でどの程度弱められるかの目安であることを意味する。つまり、固体が外乱電子の電荷分布をどれほど有効に遮蔽することができるかを表しており、これは外乱に対する固体の応答が誘電関数により記述されていることを示している。また、誘電関数を時間に依存した1次摂動の範囲内で求めることにより、エネルギー損失関数が電子密度のゆらぎとして与えられることが示される[9]。これは、外乱電子から固体内の電子系へのエネルギー移行量が電子系本来の励起モードに等しいときに、密度のゆらぎが励起されることにより外乱に対し電子系が応答することを表している。この励起される密度のゆらぎとしては、電子系のコヒーレントな励起、いわゆるプラズモン(集団モード)励起と、単一の電子-正孔対生成、すなわち個別励起の2つがある。

次に電子に働く阻止力から阻止能を求める。阻止能は

$$-\frac{dW}{ds} = e \text{grad} \phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\mathbf{v}}{v} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{v}t} \quad (2-25)$$

で与えられるから、 $\text{grad} \phi^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega)$ を $\mathbf{r}$ 、 t に関するフーリエ空間で取り扱うことによって次式で与えられる。

$$-\frac{dW}{ds} = \frac{e}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{k} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \phi^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega) (-i\mathbf{k}) \cdot \frac{\mathbf{v}}{v} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{v}t} \quad (2-26)$$

(2-26)式に(2-24)を代入することにより、

$$-\frac{dW}{ds} = \frac{e^2}{\pi^2 v} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \int_0^{\infty} d\omega \omega \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right] \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \quad (2-27)$$

が得られる。ここで $\text{Im}[-1/\epsilon(\mathbf{k}, \omega)]$ はエネルギー損失関数と呼ばれる。右辺最後の δ 関数は、電子が高速の場合に運動量・エネルギー保存則から得られる $\delta\left[\omega - \left(2\mathbf{K} \cdot \mathbf{k} - k^2\right)\hbar/2m\right]$ に一致する。

ここで $\hbar\mathbf{K} = m\mathbf{v}$ は外乱電子の運動量である。従って一般的な形に(2-27)式を書き直すと、

$$-\frac{dW}{ds} = \frac{e^2}{\pi^2 v} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \int_0^{\infty} d\omega \omega \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right] \delta\left[\omega - \frac{\hbar}{2m}(2\mathbf{K} \cdot \mathbf{k} - k^2)\right] \quad (2-28)$$

となる。通常等方的な物質が取り扱われるから、運動量についての積分を球座標変換し角度の部分についての積分が行える。

$$\begin{aligned}
 -\frac{dW}{ds} &= \frac{2e^2}{\pi v} \int dk \int_0^\infty d\omega \omega \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right] \int_0^\pi d\theta \sin \theta \delta \left[\omega - \frac{\hbar}{2m} (2Kk \cos \theta - k^2) \right] \\
 &= \frac{2e^2}{\pi v^2} \int \frac{dk}{k} \int_0^\infty d\omega \omega \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right] \Theta \left[\frac{\hbar}{2m} (2Kk - k^2) - \omega \right]
 \end{aligned} \quad (2-29)$$

ここで、 $\Theta(x)$ はステップ関数である。阻止能と DIMFP の関係が、

$$-\frac{dW}{ds} = \int_0^\infty d(\Delta E) (\Delta E) \int dk \frac{dK(\Delta E)}{dk} \quad (2-30)$$

で与えられるから DIMFP は次のようになる。

$$K(\Delta E) = \frac{1}{\pi a_0 E} \int \frac{dk}{k} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right] \Theta \left[\frac{\hbar}{2m} (2Kk - k^2) - \omega \right] \quad (2-31)$$

ここで $\Delta E = \hbar \omega$ はエネルギー損失、 E は外乱電子のエネルギー、 a_0 は Bohr 半径である。(2-30)、(2-31)から分かるように DIMFP は単位走行長 ds あたり、単位エネルギー損失量 $d(\Delta E)$ あたりにエネルギー ΔE を損失する確率を表す。また二階の DIMFP は

$$\frac{dK(\Delta E)}{dk} = \frac{1}{\pi a_0 E} \frac{1}{k} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right] \quad (2-32)$$

となる。

ここで導出した(2-31)及び(2-32)式により DIMFP を得るためには、 k 及び ω の関数としての誘電関数が必要である。しかしながら、 ω の関数としての誘電関数は光学測定から多くのデータが存在するものの、 k 及び ω の関数としての正確な実験データは殆ど存在しない。そこで、光学測定により ω の関数として得られるエネルギー損失関数、いわゆる光学エネルギー損失関数を (k, ω) 空間へ拡張する必要がある。そのような拡張法が Ritchie と Howie によって提案された[10]。本拡張法では、光学エネルギー損失関数が Drude 型のエネルギー損失関数の和で表されるとしてフィッティングを行う。ここで Ritchie-Howie のアルゴリズムについて説明する。

Drude 型のエネルギー損失関数は、

$$D(\omega; \omega_p, \delta) = \frac{\delta \omega \omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + \omega^2 \delta^2} \quad (2-33)$$

で与えられる。ここで $\hbar \omega_p$ はバルクプラズモンのエネルギー、 δ はダンピング定数である。これは $\omega - \omega_p$ に半値幅 δ のピークを持つ自由電子金属に対する損失関数である。ここで一般の物質に対する光学エネルギー損失関数が単一ピークを持つ(2-33)の n 項の和として表されるとすると、

$$\operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \sum_{j=1}^n A_j D(\omega; \omega_{p,j}, \delta_j) \quad (2-34)$$

が得られる。ここで、 A_j , $\omega_{p,j}$, δ_j はフィッティングパラメータである。 $k \neq 0$ に対しては次式で拡張される。

$$\operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right] = \sum_{j=1}^n A_j D(\omega; \omega_{p,j}(k), \delta_j(k)) \quad (2-35)$$

ここで、 $\omega_{p,j}(k) = \omega_{p,j} + \hbar k^2 / 2m$ 、 $\delta_j(k) = \alpha k^2 + \beta k^4$ である。 $\omega_{p,j}(k)$ は $k \rightarrow \infty$ で Bethe ridge [11] に対応し、 $\delta_j(k)$

は実験で見られるダンピング定数の k 依存性を表す。(2-34)式から分かるように、遷移金属などの光学エネルギー損失関数に見られる複雑な構造を(2-34)式をフィッティングすることにより得るのは非常に困難である。そこで本研究では、上述の取り扱いを発展させた Penn のアルゴリズム[12]を用いている。

Penn のアルゴリズムにおいては、(2-35)における不連続な和を積分に置き換えている。

$$\text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)}\right] = \int_0^\infty d\omega_p G(\omega_p) \text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon_L(k, \omega; \omega_p)}\right] \quad (2-36)$$

(2-35)式における係数 A_j はスペクトル密度 $G(\omega_p)$ に置き換えられ、誘電関数として Lindhard の誘電関数 $\varepsilon_L(k, \omega; \omega_p)$ が採用されている。single-pole 近似のもとで Lindhard の誘電関数は[13]、

$$\varepsilon_L(k, \omega; \omega_p) \cong 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_k^2 - \omega_p^2 - \omega(\omega + i\delta_k)} \quad (2-37)$$

と近似される。ここで k 依存性は $\omega_k = \omega_k(k, \omega_p)$ 、 δ_k により導入されていることが分かる。本研究では分散関係として次式を用いた。

$$\omega_k(k, \omega_p) = \omega_p + \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (2-38)$$

(2-37)式よりエネルギー損失関数は

$$\text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon_L(k, \omega; \omega_p)}\right] = \frac{\omega\gamma\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_k^2)^2 + \omega^2\delta_k^2} \quad (2-39)$$

と得られる。ここでダンピング定数を無限小にとることにより(2-39)は

$$\lim_{\delta_k \rightarrow 0^+} \text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon_L(k, \omega; \omega_p)}\right] = \frac{\pi}{2} \frac{\omega_p^2}{\omega_k} \delta(\omega - \omega_k) \quad (2-40)$$

となり、(2-36)における $k \neq 0$ への拡張が δ 関数のために非常に簡単であることが分かる。(2-40)式を(2-36)式に代入し $k=0$ とすることによりスペクトル密度 $G(\omega_p)$ が次式で得られる。

$$G(\omega) = \frac{2}{\pi\omega} \text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right] \quad (2-41)$$

改めて(2-40)及び(2-41)式を(2-36)に代入することにより k, ω 空間に拡張されたエネルギー損失関数が ω のみに依存したエネルギー損失関数で表され、光学定数から得られる光学エネルギー損失関数を応用することができる。

$$\begin{aligned} \text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)}\right] &= \int_0^\infty d\omega_p \frac{\omega_p}{\omega_k} \text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega_p)}\right] \delta(\omega - \omega_k) \\ &= \frac{\omega_0}{\omega} \text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega_0)}\right] \end{aligned} \quad (2-42)$$

ここで ω_0 は(2-36)式における $\omega_k(k, \omega_0) = \omega$ の正の解である。よって二階の DIMFP は

$$\frac{dK(\Delta E)}{dk} = \frac{1}{\pi a_0 E} \frac{1}{k} \frac{\omega_0}{\omega} \text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega_0)}\right] \quad (2-43)$$

と得られ、DIMFP は次式で与えられる。

$$K(\Delta E) = \frac{1}{2\pi a_0 E} \int_0^\infty d(\hbar\omega_0) \frac{\hbar\omega_0}{\Delta E(\Delta E - \hbar\omega_0)} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega_0)} \right] \Theta \left[\frac{\hbar^2}{2m} (2K\bar{k} - \bar{k}^2) - \Delta E \right] \quad (2-44)$$

ここで、 $\bar{k}$ は $\omega_k(\bar{k}, \omega_0) = \omega$ を満たし $\bar{k} = \sqrt{2m/\hbar(\omega - \omega_0)}$ で与えられる。

図 2-2 に (a) Si 及び (b) Au に対する光学定数から得られる光学エネルギー損失関数を Penn のアルゴリズムにより運動量 k 及びエネルギー ω の空間へ拡張した結果を示す[14]。 k が増加するにつれピーク位置が高エネルギー損失側へシフトしていることが分かる。これがバルクプラズモンの分散関係である。図 2-3 には(2-44)式により得られた(a) Si 及び(b) Au に対する DIMFP を示す[14]。

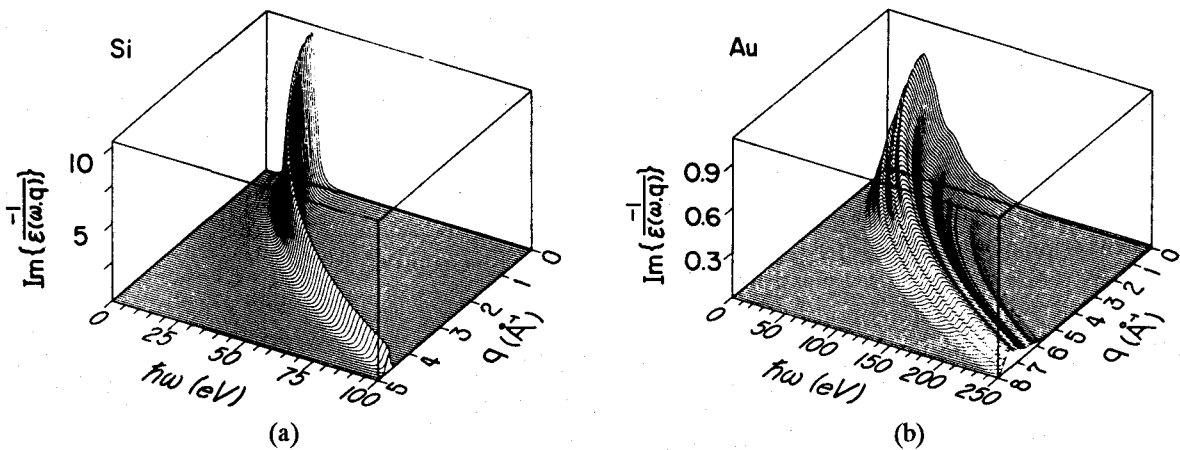


FIG. 2-2. Perspective views of the loss energy, $\hbar\omega$, and the momentum transfer, $\hbar q$, dependence of energy loss function: (a) Si and (b) Au [14].

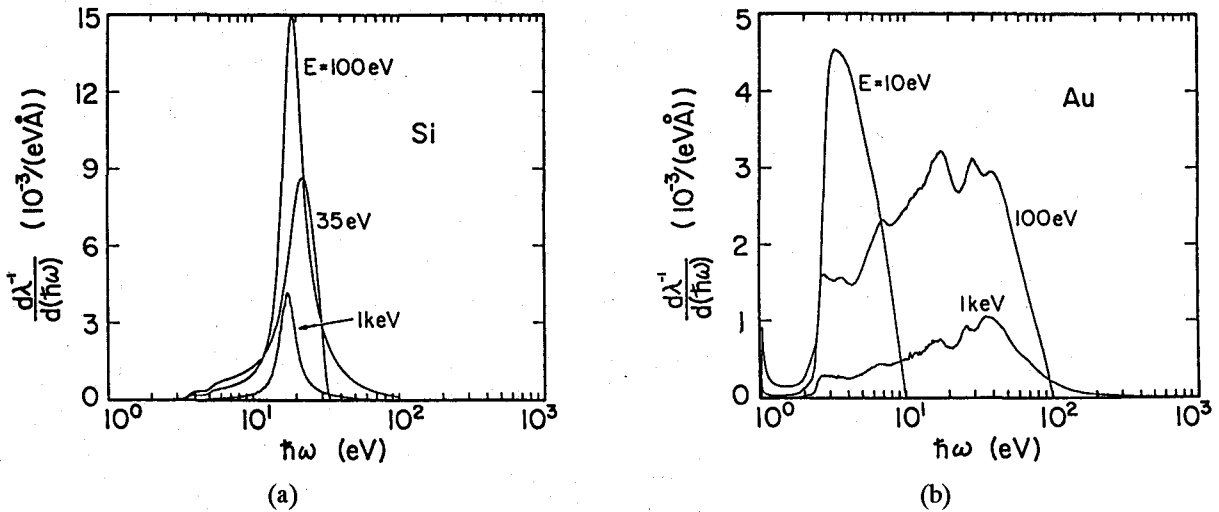


FIG. 2-3. DIMFPs as a function of energy loss for several kinetic energies for (a) Si and (b) Au [14].

2-3 表面励起過程

ここでは本研究において理論的に表面励起を取り扱う際に採用したモデルについて述べる。系としては半無限固体が $z>0$ の領域を満たしその表面が $z=0$ に位置するとする。各モデルにおいてスカラーポテンシャル $\phi_{\mathbf{k},\omega}(z)$ が得られれば、外乱電子のセルフスカラーポテンシャル $\phi_{\mathbf{k},\omega}^{\text{self}}(z)$ を用いて誘起スカラーポテンシャル $\phi_{\mathbf{k},\omega}^{\text{ind}}(z)$ が次式で得られる。

$$\phi_{\mathbf{k},\omega}^{\text{ind}}(z) = \phi_{\mathbf{k},\omega}(z) - \phi_{\mathbf{k},\omega}^{\text{self}}(z) \quad (2-45)$$

この誘起スカラーポテンシャルにより、電子の阻止能は電子の軌道に沿って阻止力によってなされる仕事として計算される。すなわち、

$$-\frac{dW(z)}{ds} = e \text{grad} \phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\mathbf{v}}{v} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{v}t} \quad (2-46)$$

あるいは

$$-\frac{dW(z)}{ds} = \frac{e}{v} \frac{d\phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)}{dt} \cdot \frac{\mathbf{v}}{v} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{v}t} \quad (2-47)$$

によって得られる。また、DIMFP $K(\Delta E)$ を求める際は次式から得られる。

$$-\frac{dW(z)}{ds} = \int_0^\infty d(\Delta E) (\Delta E) \int dk \frac{dK(\Delta E, z)}{dk} \quad (2-48)$$

ここで阻止能及び DIMFP は表面の効果を考慮に入れた場合は表面からの距離 z に依存するため z の関数であることを明らかに表示している。

2-3-1 Local Dielectric (LD) モデル

本モデルでは外乱電子に対する系の応答を local dielectric function $\epsilon(\omega)$ により記述する。外乱電子の電荷分布を $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ とすると、この電荷分布を x, y 及び t についてフーリエ変換して $\rho_{\mathbf{k},\omega}^{\text{ext}}(z)$ を得る。ここで $\mathbf{k}$ は固体表面に平行な運動量ベクトルである。この電荷分布を用いてスカラーポテンシャルは次式で与えられる Poisson 方程式を満たす。

$$\epsilon(\omega) \left(\frac{d^2}{dz^2} - \kappa^2 \right) \phi_{\mathbf{k},\omega}(z) = -4\pi \rho_{\mathbf{k},\omega}^{\text{ext}}(z) \quad (2-49)$$

(2-49)式の解として得られる各領域($z<0$, $z>0$)におけるスカラーポテンシャルに対し境界条件を適用しそれらを決定する。境界条件は $z=0$ における(i)スカラーポテンシャルの連続性

$$\phi_{\mathbf{k},\omega}^{z<0}(0^-) = \phi_{\mathbf{k},\omega}^{z>0}(0^+) \quad (2-50)$$

及び(ii)変位ベクトルの表面垂直成分の連続性

$$\frac{d\phi_{\mathbf{k},\omega}^{z<0}}{dz}(0^-) = \epsilon(\omega) \frac{d\phi_{\mathbf{k},\omega}^{z>0}}{dz}(0^+) \quad (2-51)$$

である。

本モデルでは系の応答が local dielectric function によって記述されるため集団励起のみが考慮に入れられることになる。誘電関数としてはプラズモンの寿命を有限とした

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\delta)} \quad (2-52)$$

及び上式で $\delta \rightarrow 0^+$ とすることによって得られる誘電関数

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2-53)$$

が用いられる。

2-3-2 Hydrodynamic (HD) モデル

HD モデル[8,15,16]とは固体中の電子の運動を流体力学的に取り扱ったモデルである。HD モデルでは外乱電子 $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ 及び電子によって摂動を受けるプラズマ中の電子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ に対し線形近似内で次の HD 方程式を仮定する[15]。

$$\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \omega_p^2 n - \beta^2 \nabla^2 n + \frac{\hbar^2}{4m^2} \nabla^4 n = -\frac{\omega_p^2}{e} \rho^{\text{ext}} \quad (2-54)$$

これは x, y および t についてのフーリエ空間では次のように書ける。

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \gamma^2 \right) n_{\mathbf{k}, \omega}(z) = \frac{\omega_p^2}{\beta^2} \rho_{\mathbf{k}, \omega}^{\text{ext}}(z) \quad (2-55)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{\omega_p^2 + \beta^2 \kappa^2 - \omega(\omega + i\delta)}{\beta^2}}$$

ここで β は hydrodynamic (HD) speed である。HD モデルにおけるスカラーポテンシャルは電子密度と外乱電子によって決まる次式を満たす[15]。

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \kappa^2 \right) \phi_{\mathbf{k}, \omega}(z) = 4\pi n_{\mathbf{k}, \omega}(z) - 4\pi \rho_{\mathbf{k}, \omega}(z) \quad (2-56)$$

(2-56)からスカラーポテンシャルが得られ、このスカラーポテンシャルが表面($z=0$)での境界条件、すなわち(i) スカラーポテンシャル及び、(ii)その表面垂直方向の微分が表面で連続、(iii) HD current の表面垂直方向成分が 0、により決定される。

HD モデルでは誘電関数はあらわには現れてこないが、HD 電子ガスに対する運動方程式及び HD モデルにおける Poisson 方程式より、HD モデルにおける誘電関数が HD dielectric function、

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\beta^2 k^2 - \omega(\omega + i\delta)} \quad (2-57)$$

に一致することが示される。つまり HD モデルではプラズモンの分散関係が取り入れられていることになる。

2-3-3 Specular Reflection (SR) モデル

SR モデルは最初 Ritchie と Marusak によって表面プラズモンの分散関係を求めるために提案されたモデルで[17]、数学的には鏡像法に相当する。その後その有用性から表面電子分光法の分野においても多くの研究で採用されている[18-21]。図 2-4 に計算モデルの一例を示す。ここでは鏡像反射の軌道を考える。図 2-4(a)が実際の系での電子の軌道であり、電子は Z 軸に沿って真空側から固体表面に近づきその後表面($z=0$)で時刻 $t=0$ に鏡面反射する。SR モデルにおいてはこのような系を 2つの pseudomedium として取り扱う。すなわち一方は無限の真空

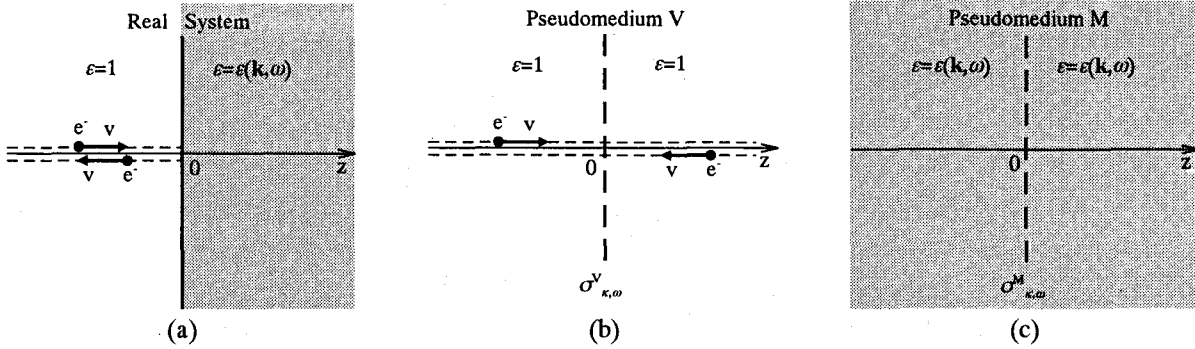


FIG. 2-4. Illustrations of the trajectory in (a) real system, and corresponding (b) pseudomedium V and (c) pseudomedium M, respectively, for the specularly reflected electron in the SR model.

(pseudomedium V、図 2-4 (b))、他方は無限の固体(pseudomedium M、図 2-4(c))である。このとき両 pseudomedium において表面の位置($z=0$)に無限に広がった表面電荷 $\sigma_{\mathbf{k},\omega}^V \delta(z)$ 、 $\sigma_{\mathbf{k},\omega}^M \delta(z)$ がそれぞれ存在するとし、pseudomedium M は実際の系における固体の誘電関数によって表される。この表面電荷は境界条件を満足するように決定される。各 pseudomedium における外乱は、実際の系に対応するように選ばれた電子とその電子と鏡像関係にある鏡像電荷によって表される。今の場合、実際の系(図 2-4(a))での電子の軌道が物質中に存在しないため、図 2-4 (c)の pseudomedium M には外乱は存在しない。このようにして決められた pseudomedium V 及び M に対する外乱を $\rho^V(\mathbf{r},t)$ 及び $\rho^M(\mathbf{r},t)$ とすると、両 pseudomedium における Poisson 方程式は表面電荷を用いて $\mathbf{r}$ 及び t に関するフーリエ空間では次式で表される。

$$\phi^V(\mathbf{k},\omega) = \frac{-4\pi}{k^2} \left[\rho^V(\mathbf{k},\omega) + \sigma^V(\mathbf{k},\omega) \right] \quad (2-58)$$

$$\phi^M(\mathbf{k},\omega) = \frac{-4\pi}{k^2 \varepsilon(\mathbf{k},\omega)} \left[\rho^M(\mathbf{k},\omega) + \sigma^M(\mathbf{k},\omega) \right] \quad (2-59)$$

ここで $\phi^V(\mathbf{k},\omega)$ 及び $\phi^M(\mathbf{k},\omega)$ はそれぞれ pseudomedium V 及び M におけるスカラーポテンシャルである。

次に実際の系におけるスカラーポテンシャルを決定しなければならない。このとき実際の系での真空領域($z<0$)及び固体内($z>0$)に対し、それぞれ pseudomedium V 及び M におけるスカラーポテンシャルを用いる。(2-58)、(2-59)から得られるスカラーポテンシャルは表面電荷を含んでいるため、これを境界条件により決定する。境界条件は LD モデルと同じ、表面におけるスカラーポテンシャルの連続条件及び変位ベクトルの表面垂直成分の連続条件である。

SR モデルでは(2-59)式から分かるように任意の誘電関数が採用することができる。もし(2-52)、(2-53)の local dielectric function あるいは(2-57)の HD dielectric function を用いた場合、得られる計算結果は通常はそれぞれ local dielectric model 及び HD モデルで得られる結果と一致する。また、HD モデル及び SR モデルでは分散関係を考慮に入れていることから集団励起(プラズモン励起)に加え固体表面近傍の電子の振る舞い、つまり個別励起についても記述していることになる。

2-4 Extended Landau Theory

前章で述べたように、Landau の取り扱いには信号電子の軌道が直線である場合にのみ正確に多重非弾性散乱を記述している。そのため、信号電子の軌道が直線として取り扱えない表面電子分光法におけるスペクトル解析へは Landau の取り扱いを直接適用できない。これは表面電子分光法においては弾性散乱平均自由行程が非弾性散乱のそれと同程度の値を持つためである。弾性散乱の効果をスペクトル解析に取り入れるためには IMFP に因子 α をかけた実効的 IMFP によりおおよそ記述できることが報告された[22]。これは Landau の取り扱いの式(1-21)において λ_m の代わりに $\alpha\lambda_m$ を用いることに対応する[1]。さらにこの弾性散乱の効果を Landau formula により一般的な形で取り入れるために、弾性散乱に対する補正因子 α_n が導入され(1-21)式が次のように書き換えられた[2]。

$$\tilde{J}(s) = \tilde{F}(s) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n [\lambda_m \tilde{K}(s)]^n \quad (2-60)$$

また(2-60)より応答関数のフーリエ変換は

$$\frac{\tilde{J}(s)}{\tilde{F}(s)} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n [\lambda_m \tilde{K}(s)]^n \quad (2-61)$$

で表されることが分かる。(1-21)式のところで述べたように $[\lambda_m \tilde{K}(s)]^n$ は n 回の非弾性散乱を被った電子のスペクトルを表す。よって α_n は観測されるスペクトルにおいて n 回の非弾性散乱を被った電子が何個ずつスペクトルへ寄与しているかを表していることになる。図 2-5 にその一例を示す。図 2-5 には応答関数すなわち(2-61)式の左辺の逆フーリエ変換及び右辺の各 n に成分分解した分布の逆フーリエ変換が示してあり、各 n で表されている曲線はそれぞれ n 回の非弾性散乱を被った電子がどれだけ応答関数に寄与しているかを表している。次節ではこの extended Landau theory を用いたスペクトル解析法について述べる。

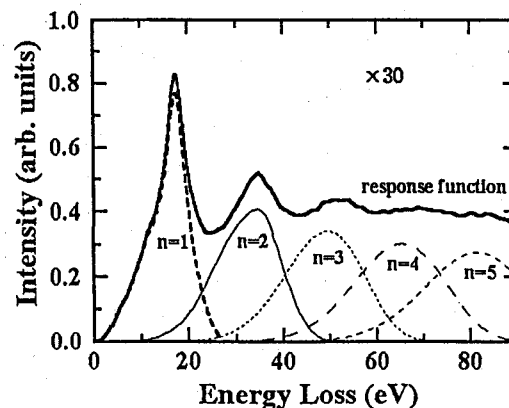


FIG. 2-5. Components of the response function. Curves belonging to n represent the contribution of electrons which undergo n times inelastic scattering events to the response function.

2-5 REELS-XPS スペクトル解析

本節では本研究で採用した REELS-XPS スペクトル解析について述べる。本解析法は2つの手順からなる。すなわち

- ① extended Landau theory を用いた REELS スペクトル解析による実効エネルギー損失関数の導出、
- ② 実効エネルギー損失関数を用いた XPS スペクトルのバックグラウンド除去による XPS ソース関数の決定

である。

REELS スペクトル解析においては信号電子の非弾性散乱を記述する実効エネルギー損失関数の導出が目的である。さらにこの実効エネルギー損失関数を Si 2p XPS スペクトルのバックグラウンド除去へ応用するため、この実効エネルギー損失関数は Si 2p 光電子に対するエネルギー損失過程を記述するものでなければならない。そこで REELS 測定においては入射電子のエネルギーを XPS における Si 2p 光電子の運動エネルギーに一致させて測定を行う。このようにして測定された REELS スペクトルからまず extended Landau theory を用いて DIMFP を導出する。(2-60)式から分かるように DIMFP を得るためには観測される REELS スペクトルのフーリエ変換 $\tilde{J}(s)$ 、入射電子のエネルギー分布のフーリエ変換 $\tilde{F}(s)$ 及び弾性散乱に対する補正因子 α_n が必要である。 $\tilde{J}(s)$ 、 $\tilde{F}(s)$ はそれぞれ REELS スペクトル及びその弾性散乱ピークとして実験スペクトルから得られる。前節で述べたように α_n は測定されるスペクトルのうち n 回の非弾性散乱を被った信号電子の寄与を表すが、これを実験で測定することはできない。そこで α_n の値を得るためにモンテカルロシミュレーションを用いる。実際のモンテカルロシミュレーションでは検出されるそれぞれの電子について試料中で何回の非弾性散乱を被るかを数えることにより得られる。モンテカルロシミュレーションを行うためにはシミュレーションにおける DIMFP を計算するためにエネルギー損失関数が必要である。そこで α_n を求める際は光学エネルギー損失関数により(2-43)、(2-44)の DIMFP を計算する[2]。この α_n と実験から得られる $\tilde{J}(s)$ 、 $\tilde{F}(s)$ を用いて(2-21)式を解くことにより $\lambda_{in} \tilde{K}(s)$ すなわち $\lambda_{in} K(\Delta E)$ が得られる。ここで $K(\Delta E)$ の絶対値を決めなければならない。 $K(\Delta E)$ の絶対値の決定は IMFP λ_{in} の文献値と REELS 解析から得られる $K(\Delta E)$ が(1-10)式の関係を満たすとして決定する。次に実効エネルギー損失関数を DIMFP より求めることになる。実効エネルギー損失関数は新しく得られた DIMFP を用いて(2-44)式を $\text{Im}[-1/\epsilon]$ について解くことにより得られる。(2-44)式は本来電子が無限のバルクと相互作用する時の DIMFP に対する式であり、エネルギー損失関数 $\text{Im}[-1/\epsilon]$ もまた本来バルクに関する励起モードのみを含んでいる。そこで REELS スペクトル解析から(2-44)を用いて得られるエネルギー損失関数は表面励起を含む全エネルギー損失を実効的に取り込んでいるため、本研究で得られるエネルギー損失関数は“実効エネルギー損失関数” $\text{Im}[-1/\epsilon_{\text{eff}}]$ と呼ぶ[23]。この実効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る REELS スペクトルの再現を行う場合は、この実効エネルギー損失関数により計算される DIMFP により非弾性散乱断面積を記述し、これに従ってシミュレーションを行う。

次に REELS 解析から得られた実効エネルギー損失関数を用いた XPS スペクトルのバックグラウンド除去により XPS ソース関数を決定する。REELS 同様 XPS においても弾性散乱の効果が大きいため、XPS スペクトルのバックグラウンド除去においてもできる限り弾性散乱を正確に取り扱う必要がある。そこで、実効エネルギー損失関数をインプットデータとして計算した DIMFP に従ってモンテカルロシミュレーションにより信号電子の軌道計算を行い XPS スペクトルの応答関数を求める。この応答関数と測定スペクトルのデコンボリューションにより XPS ソース関数を決定する。

2-6 モンテカルロシミュレーション

モンテカルロシミュレーションにおいては固体中の電子の軌道を弾性・非弾性散乱断面積に従って計算する。モンテカルロシミュレーションの概念図を図 2-6 に示す。モンテカルロシミュレーションでは、最初単色のエネルギーを持った REELS あるいは XPS における信号電子に対して応答関数、すなわちエネルギー損失分布が得られる。弾性及び非弾性散乱断面積はそれぞれ 2-2 節で述べた部分波展開法による Mott 断面積及び dielectric approach により得られる散乱断面積を用いた。

XPS においては光電子は深さ $\sim 200\text{\AA}$ まで一定の強度で発生するとした。これは 1 keV 程度の電子に対する平均自由行程が数 $10\text{ \AA}$ であるのに対し、プローブである X 線の減衰距離が $\sim 1000\text{ \AA}$ と非常に長いため十分正確な仮定である。光電子の発生についてはその発生時に強度の角度分布が励起 X 線の入射方向に関して非対称であることが知られており、次式で表される[24]。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto 1 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \phi - 1 \right) \quad (2-62)$$

ここで ϕ は X 線の入射方向に対する光電子の放出角であり、 β は非対称パラメータである。XPS スペクトルのモンテカルロシミュレーションにおいては上式に従って光電子を発生させる。モンテカルロシミュレーションの詳細については他に述べられている[14]。

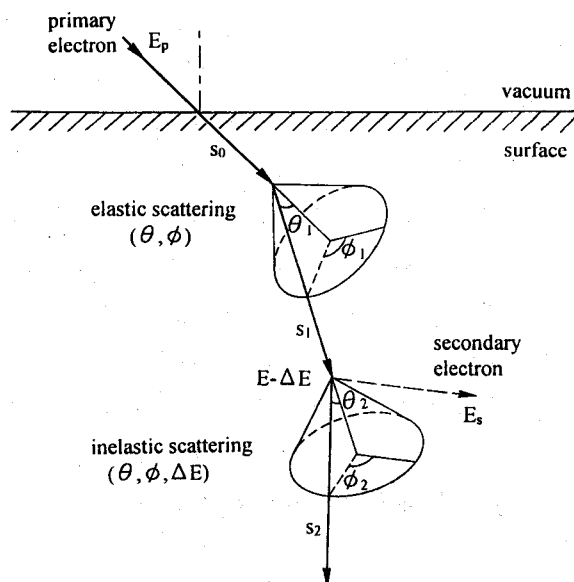


FIG. 2-6. Schematic view of an electron trajectory in Monte Carlo simulation.

2-7 REELS-XPS スペクトル解析法とシリコン初期酸化表面

現在半導体産業においてMOSデバイスにおけるゲート酸化膜の膜厚として数 nm 以下が必要となってきた。この膜厚は通常デバイス作製に用いられる Si(100)基板(面間隔 $d=1.36 \text{ \AA}$)の場合 10~20 原子層である。通常酸化膜と基板シリコン界面には約 1 nm の亜酸化層(Si_2O 、 SiO 、 Si_2O_3)が存在するといわれおり、このような極薄の膜厚で且つ良質の酸化膜を作製するためにはこの亜酸下層を可能な限り減らし、界面が原子レベルで平坦で均一な酸化膜が必要である。そのために現在シリコン表面の初期酸化過程解明を目的とした研究が非常に盛んに行われている。この目的を達成する手段として表面電子分光法も非常によく採用される。これは表面電子分光法により、組成・結合状態・電子状態といった非常に重要な情報が得られるからである。このような試料を対象にした研究では、これまで述べてきたスペクトルの正確なバックグラウンド除去、エネルギー損失構造の解釈が不可欠であり、本研究で採用する REELS-XPS スペクトル解析法が非常に有効であると考えられる。

表面物性の立場からいえば、シリコンは半導体であるもののその価電子帯の電子はプラズモン励起という観点から見ると、光学定数から得られるバルク及び表面エネルギー損失関数はバルク及び表面プラズモンのエネルギー位置にそれぞれピークを持つ自由電子ライクな金属に近い物質である。そのため本解析法から得られる実効エネルギー損失関数においては、光学エネルギー損失関数で記述されないような損失の議論がより明確に行える。またシリコン表面は Si(111) 7×7 構造に代表されるように清浄表面では再構成が起こるため、それら表面準位に起因する損失も現れる。また酸化に伴うこれら表面準位を含めた表面励起の変化を観測することはより深い表面励起の理解につながる。これは表面電子分光スペクトルを解析するという立場から見れば、非常に興味深い議論が行えることになる。

また、本研究ではシリコン基板上に酸素吸着等を行うことにより、試料表面に組成・結合状態・電子状態等が異なる物質層を新たに形成する。その表面層と基板との界面は表面電子分光法において検出可能な深さにある。そのような表面に対して本研究で採用する解析法が有効であるかを検証することは、将来、表面電子分光法による界面物性研究への新たな展開が得られるものと期待される。

2-8 結言

本章では、表面電子分光スペクトルを理解する上で重要な散乱理論について述べ、表面励起の理論的取り扱いにおいて採用されるモデルについての説明した。さらに extended Landau theory とこれを用いた REELS-XPS スペクトル解析法について述べ、最後に試料として用いるシリコン初期酸化表面の本研究での位置づけを行った。

これまで本研究で採用する解析法は、Au 表面に対してその有用性が確認されている。これは Au が表面電子分光法における標準試料として用いられる物質の 1 つであるためである。しかしながら Au に対して有効であった解析法をシリコン初期酸化表面の系統的研究へ応用するためにはその有用性の検討が必要である。その理由として、

① Au 及びシリコンにおける弾性・非弾性散乱断面積に大きな違いがある、

② Au では単体試料であったのに対しシリコンでは表面への酸素吸着などを行う、等が挙げられる。Au においては弾性散乱・非弾性散乱断面積がシリコンに比べ大きく、Au における信号電子の脱出深さを浅くする。これが Au から得られた 1 keV 電子に対する実効エネルギー損失関数が光学定数から得られる表面損失関数に近い損失構造を持つ理由である[2]。これに対しシリコンでは、より表面及びバルク両損失が複雑に寄与してくると思われる。非弾性散乱について見てみると、Au の光学エネルギー損失関数では ~100 eV 程度のエネルギー損失領域までブロードな構造を有しているのに対し、シリコンではプラズモンのエネルギーの位置に比較的鋭いピークを持つ。また、Au では単体試料であったのに対し、本研究では酸化・酸素吸着により表面に組成・結合状態・電子状態の異なる新たな層を形成することになる。

以上の理由から、本研究で採用する解析法をシリコン表面へ直接応用する前に、シリコンのいくつかの特徴的な表面に対してその有用性の確認を行うべきであると考えた。そこで次章では、本研究で採用する REELS-XPS スペクトル解析法のシリコン表面研究への有効性を確認した結果及び、そこで得られた表面励起によるエネルギー損失に関する知見について述べる。

参考文献

- [1] H. Yoshikawa, T. Tsukamoto, R. Shimizu and V. Crist, *Surf. Interface Anal.* **18**, 757 (1992).
- [2] H. Yoshikawa, Y. Irokawa and R. Shimizu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1984 (1995).
- [3] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (6th edition), (Oxford, London, 1965).
- [4] Y. Yamazaki, Ph.D. Thesis, Osaka Univ. (1977).
- [5] R. Latter, *Phys. Rev.* **99**, 510 (1955).
- [6] S. Ichimura, Ph.D. Thesis, Osaka Univ. (1980).
- [7] Z.-J. Ding, Ph.D. Thesis, Osaka Univ. (1990).
- [8] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
- [9] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, (W. A. Benjamin, New York, 1964).
- [10] R. H. Ritchie and A. Howie, *Phil. Mag.* **36**, 463 (1977).
- [11] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [12] D. R. Penn, *Phys. Rev. B* **35**, 482 (1987).
- [13] B. I. Lundqvist, *Phys. Kondens. Mater.* **6**, 206 (1967).
- [14] Z.-J. Ding and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **222**, 313 (1989).
- [15] A. D. Boardman, in *Electronic Surface Modes*, Ed. A. D. Noardman, (Wiley, New York, 1982) pp1-76.
- [16] G. Barton, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 963 (1979).
- [17] R. H. Ritchie and A. L. Marusak, *Surf. Sci.* **4**, 234 (1966).
- [18] J. L. Garvasoni and N. R. Arista, *Surf. Sci.* **260**, 329 (1992).
- [19] Y. F. Chen and Y. T. Chen, *Phys. Rev. B* **53**, 4980 (1996).
- [20] F. Yubero, J. M. Sanz, B. Ramskov and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **53**, 9719 (1996).
- [21] A. C. Simonsen, F. Yubero and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **56**, 1612 (1997).
- [22] Z.-J. Ding, A. Kurokawa and R. Shimizu, *J. Vac. Soc. Jpn.* **33**, 790 (1990) (*in Japanese*).
- [23] T. Nagatomi, T. Kawano and R. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **83**, 8016 (1998).
- [24] R. F. Reilman, A. Msezane and S. T. Manson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 389 (1976).

第3章 シリコン表面に対する実効エネルギー損失関数及び XPS ソース関数

3-1 緒言

前章では本研究で採用する REELS-XPS スペクトル解析法のシリコン初期酸化表面研究への有用性の検証を行うことの重要性について述べた。本章ではその検証のために実際に解析を行った結果について述べる。試料としては以下に述べる理由から清浄アモルファスシリコン、加熱清浄 Si(111)及び酸素吸着 Si(111)、そしてシリコン熱酸化膜を選択した。

試料準備が比較的簡単なものがアモルファス試料である。これは通常、蒸着あるいはイオンビームスパッタリングにより得られる。本解析法ではモンテカルロシミュレーションを採用しているが、本来モンテカルロシミュレーションはアモルファス試料を対象にしたシミュレーションコードである。そのために、まずアモルファス試料に対する有効性を検証する必要がある。

次に、加熱清浄 Si(111)及び酸素吸着 Si(111)についての検証を行った結果について述べる。Si(111)加熱清浄表面は再構成により 7×7 構造をとることが知られている。このような表面では表面原子による表面準位のエネルギー損失への寄与が大きくなる。従来そのような表面に局在した励起過程は低エネルギー電子 (~ 100 eV)を用いて測定されてきた。これに対して本研究では XPS スペクトルのバックグラウンド除去も目的としているため、対象となる信号電子は 1 keV 程度と、より高いエネルギーを持つ。このようなエネルギーを持つ電子におけるエネルギー損失を測定し、低エネルギー電子を用いた場合と比較・議論することは非常に興味深いことである。さらにこの表面に酸素を吸着させた表面においてそれらの損失構造の変化が抽出可能であるか、あるいは XPS ソース関数における変化が観測可能であるかを議論することは、今後酸化表面に対し系統的に研究を行っていく上で重要である。

シリコン熱酸化膜は組成が SiO_2 であり、これはシリコン酸化膜形成過程における反応の終状態である。このような表面に対しても検証を行っておくことは今後研究を進める上で不可欠である。

3-2 REELS-XPS 測定装置

本章における実験は VG-ESCA Lab.により行った。装置の到達真空度は $\sim 1\times 10^{-10}$ Torr であり、励起 X 線は単色化されていない Mg $K\alpha$ 線である。測定系のエネルギー分解能は ~ 1 eV で検出器の取り込み角は $\pm 12^\circ$ である。

REELS 及び XPS 測定は図 3-1 に示すように 2 種類の測定条件で行った[1]。これは 2 つの異なる測定条件から得られる実効エネルギー損失関数あるいは XPS ソース関数において測定条件による差異を議論するためである。図 3-1(a)では電子線及び X 線の入射角はそれぞれ試料表面垂直方向から 33° 、 50° であり、検出角は試料垂直方向に設定してある。他方の測定条件 (b)では(a)の条件において Y 軸まわりに 40° 試料を回転させることにより検出角を試料表面垂直方向から 40° に設定してあり、電子線、X 線の入射角はそれぞれ試料表面垂直方向か

ら 60° 、 38° となっている。以上から(b)の測定条件の方が(a)に比べより表面励起の影響を受けることが予想される。

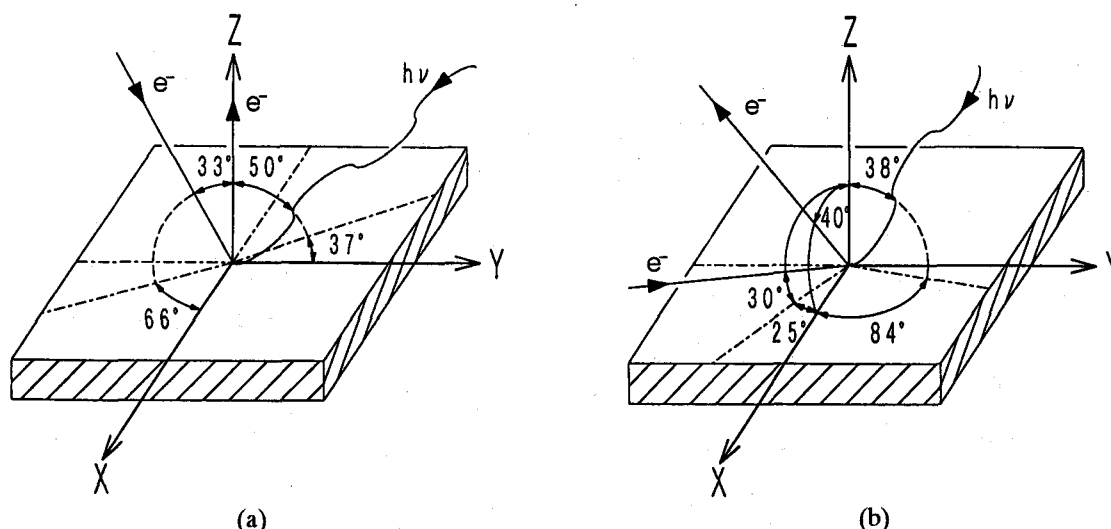


FIG. 3-1. Experimental geometry. (a) The incident angles of the electron and X-ray are 33° and 50° , respectively, from the surface normal. The take-off angle is set at the surface normal direction. (b) The incident angles of electron and X-ray and the take-off angle are 60° , 38° and 40° , respectively, from the surface normal. Geometry (b) is obtained by a rotation of 40° around the Y-axis from geometry (a) [1].

3-3 清浄アモルファスシリコン表面

3-3-1 REELS-XPS スペクトル測定

本研究で採用する解析法のシリコン表面への有用性を確認するために、まずアモルファス表面に対して測定した REELS-XPS スペクトル解析を行った。試料には Si(111)基板 (B-doped p-type、 $\sim 2\ \Omega\text{ cm}$)を用いた。試料表面のアモルファス化は 10 keV Ar^+ イオン照射により行った。 10 keV の Ar^+ を用いればシリコン表面に十分な膜厚(IMFP より $20\sim 30\ \text{\AA}$ 以上)のアモルファス層を形成することができる[2]。本研究では前章で述べたように REELS スペクトルにおける入射電子のエネルギーをおおよそ Si $2p$ 光電子ピークに一致させる必要がある。そのため REELS スペクトル測定においては、Mg $K\alpha$ 励起によるシリコン $2p$ 光電子のエネルギーにおおよそ相当する $\sim 1155\text{ eV}$ に入射電子のエネルギーを設定した。

図 3-2、3-3 に測定した REELS 及び XPS スペクトルを示す[3]。REELS 及び XPS スペクトルはそれぞれ弾性散乱ピーク及び Si $2p$ ピーク強度で規格化してある。図 3-2(a)、(b)はそれぞれ図 3-1 に示した測定条件(a)、(b)で測定した REELS スペクトルに対応する。図 3-3 の太線、細線は測定条件(a)、(b)で測定した XPS スペクトルである。XPS スペクトルにおいては一定のバックグラウンドはすでに除去してある。図 3-2 の REELS スペクトルにおいてシリコンの表面プラズモン励起による損失ピーク($\Delta E \sim 12\text{ eV}$)の寄与を見ると、予想された通り(b)の方が(a)より大きいことが分かる。また XPS スペクトルにおいては測定条件間のバックグラウンドの大きな違いがみられる。

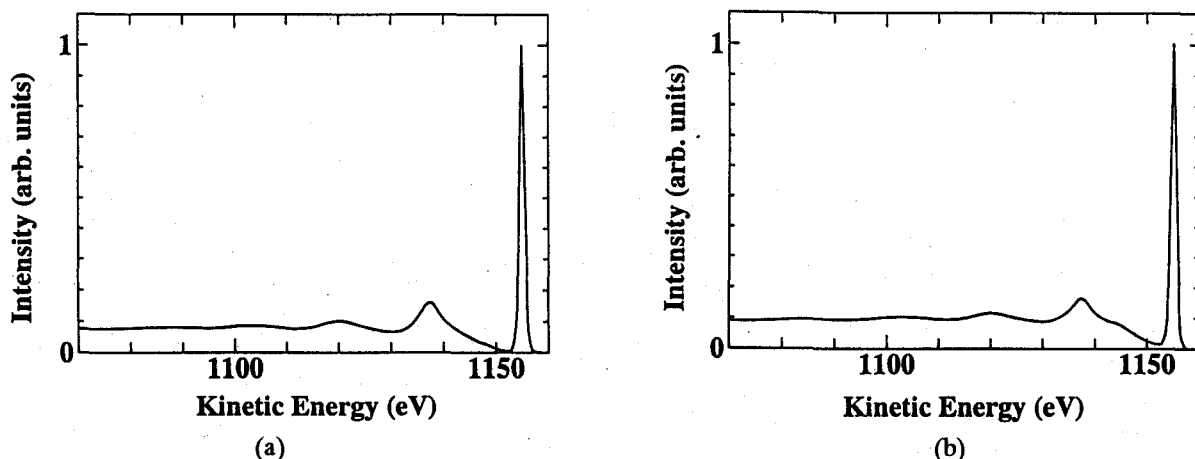


FIG. 3-2. REELS spectra measured for 1.155 keV electrons from the amorphous Si surface. (a) and (b) correspond to the spectra measured under experimental conditions (a) and (b), respectively. Intensity is normalized by the no-loss peak intensity [3].

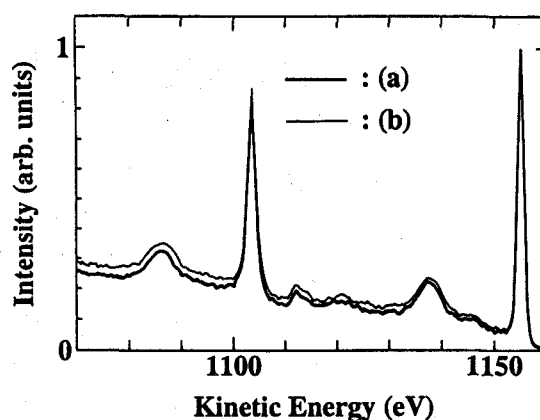


FIG. 3-3. XPS spectra from amorphous Si measured under experimental conditions (a) and (b). Intensity is normalized by the Si 2p peak intensity. Thick and fine solid lines show XPS spectra for experimental conditions (a) and (b), respectively [3].

3-3-2 実効エネルギー損失関数の導出

REELS 解析を行うために、extended Landau theory(2-60 式)における弾性散乱に対する補正因子 α_n をモンテカルロシミュレーションにより求めた。その際モンテカルロシミュレーションにおいてはシリコンに対する光学定数[4]から得られる光学エネルギー損失関数を用いた。得られた結果を図 3-4 に示す[3]。図 3-4(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)での α_n に相当し、共にそれぞれの最大値で規格化してある。補正因子 α_n は REELS 測定における電子の入射エネルギー及び試料に加え、電子の入射角、検出角にも大きく依存する。図 3-1 から分かるように、条件(b)の方が(a)に比べ試料表面近傍から放出される電子の割合が多い。そのため(a)の方が(b)よりも多数回の非弾性散乱を受けた電子の寄与が大きく、大きい n に対する α_n の減少は(b)の方が著しい。

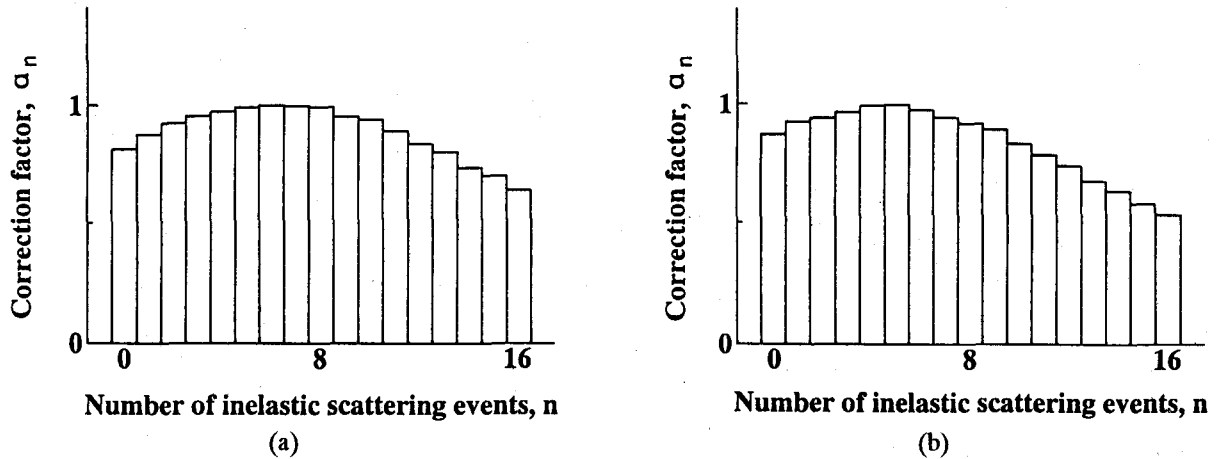


FIG. 3-4. Correction factor α_n derived from Monte Carlo simulation for 1.155 keV electrons. (a) and (b) correspond to the correction factors for experimental geometries (a) and (b), respectively [3].

図 3-5 は REELS スペクトル(図 3-2)から(2-61)式を用いて得られる応答関数、すなわち $\tilde{J}(s)/\tilde{F}(s)$ の逆フーリエ変換である[3]。強度は弾性散乱ピークで規格化してあり、ここでは弾性散乱ピークは省略してある。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対する応答関数である。(a)、(b)の比較から両応答関数において損失構造が大きく異なることが分かる。特に表面プラズモン損失ピーク($\Delta E \sim 12\text{eV}$)近傍に大きな差が見られ、これは両者において信号電子が被る表面励起の寄与が大きく異なることを示している。

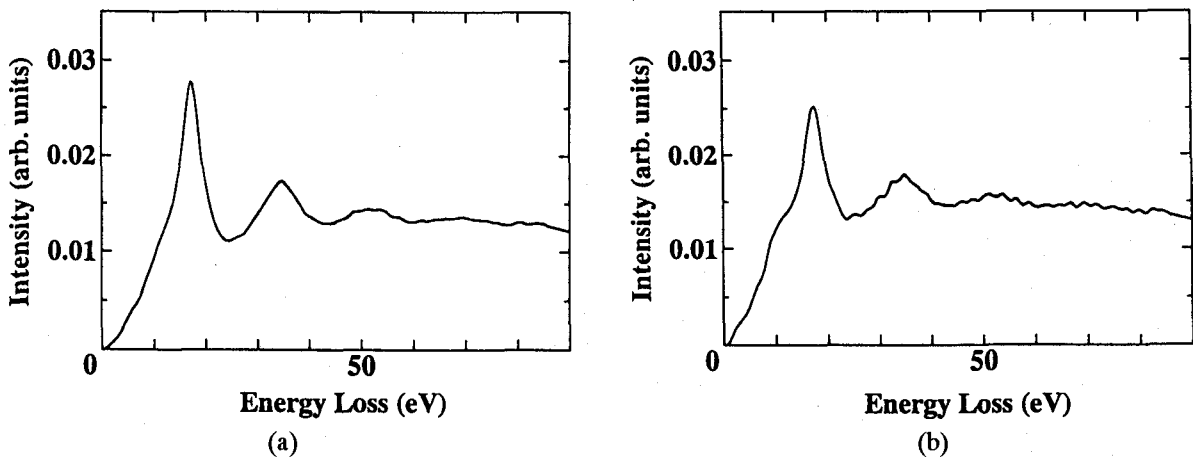


FIG. 3-5. Response function for each experimental condition obtained from the experimental REELS spectra (FIG. 3-2) by the extended Landau theory. (a) and (b) are the response functions for experimental conditions (a) and (b), respectively. Intensity is normalized by no-loss peak intensity, and the no-loss peak is not indicated [3].

補正因子(図 3-4)及び応答関数(図 3-5)より(2-60)式を用いて DIMFP $K(\Delta E)$ が得られる。REELS 解析により得られた $K(\Delta E)$ の絶対値は(1-10)式を用いて決定した。この際 IMFP λ_{in} の値は 20Å とした[5]。図 3-6 はこの新しく得られた DIMFP を用いて(2-44)式より求めた実効エネルギー関数である[3]。図 3-6 において曲線①は新しく得られた実効エネルギー損失関数、曲線④は新しく得られた実効エネルギー関数に光学エネルギー損失関数(曲線②)及び光学表

面エネルギー損失関数(曲線③)を曲線①にフィッティングした曲線の線形結合により得られたものである。~17 eVに見られるシリコンのバルクプラズモンピーク及び ~11 eVの表面プラズモン損失による小さなハンプに加え[6] ~6 eVあたりにもハンプが見られる。~6 eVあたりに見られるハンプについては入射エネルギー10 eVの電子によるシリコンのエネルギー損失スペクトルにおいても確認されており[7]、今回の結果と一致する。またシリコン表面に対するエネルギー損失スペクトルにおいてはバルク及び表面プラズモン励起による損失ピークに加え、占有された表面準位からの遷移あるいはバンド間遷移による寄与が大きいことが報告されている[8,9]。このことから ~6 eVあたりの損失はそれらの寄与であると考えられる。

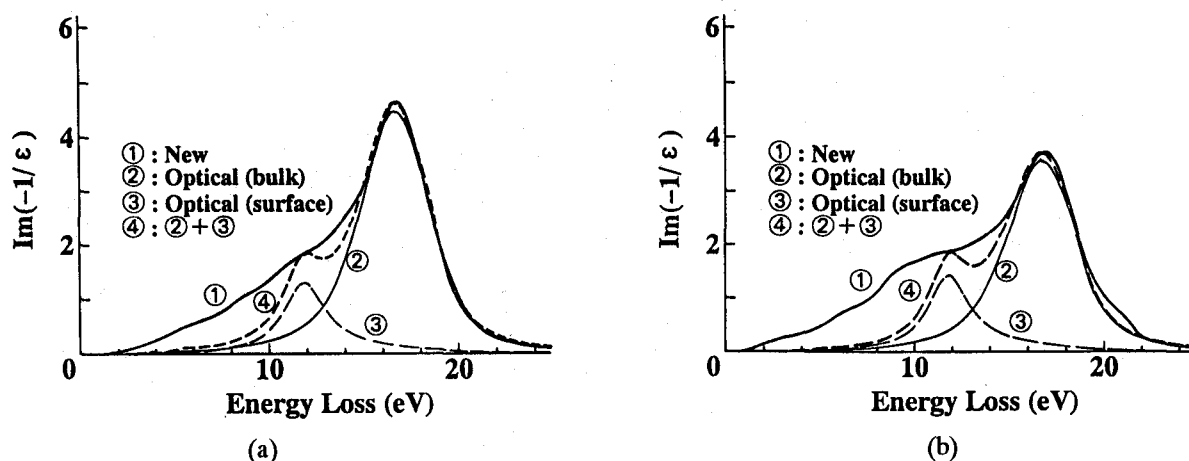


FIG. 3-6. Effective energy loss function (curve 1) for each experimental geometry derived using the extended Landau theory from the correction factor α_n (FIG. 3-4) and the response functions (FIG. 3-5). Curve 4 represents the linear combination of the optical energy loss function (curve 2) and the optical surface loss function (curve 3) fitted to curve 1. (a) and (b) represent the effective energy loss functions for experimental conditions (a) and (b), respectively [3].

次に図 3-6 に示した実効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による REELS スペクトルの再現を行った結果を図 3-7 に点線で示す[3]。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対応し、比較のために実験結果(図 3-2)及び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により得られた REELS スペクトルを各々実線及び破線で併せて示してある。強度は弾性散乱ピークで規格化してあり、計算結果については測定した REELS スペクトルとのベストフィットが得られるように図中に示しただけ定数倍してある。これらの定数は REELS における弾性散乱ピーク測定の曖昧さが主な原因である。実効エネルギー損失関数と光学エネルギー損失関数を用いた場合でフィッティングの係数に差がある。これは両者における IMFP の値の違いによると考えられる。実効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る REELS スペクトルにおいて、測定した REELS スペクトルの損失構造をほぼ再現できていることが分かる。このことから extended Landau theory によって得られる実効エネルギー損失関数が Si 2p XPS スペクトルのバックグラウンド除去に有効であるといえる。

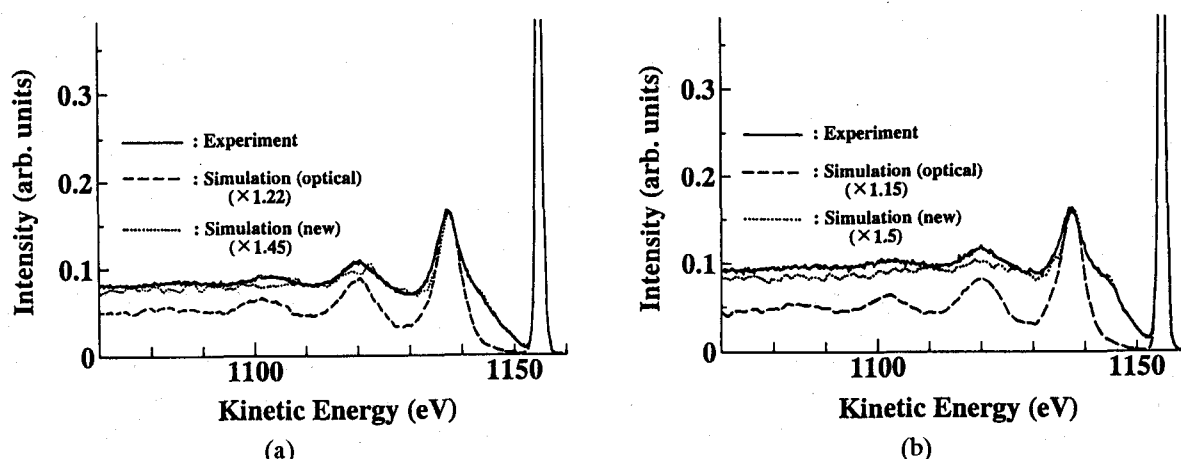


FIG. 3-7. REELS spectra obtained from Monte Carlo simulation using both the effective energy loss function (dotted line) and the conventional optical energy loss function (broken line) and the experimental REELS spectra (solid line). (a) and (b) correspond to the REELS spectra for experimental conditions (a) and (b), respectively. Intensity is normalized by the no-loss peak intensity. Each simulation result is multiplied by the labeled best fit value [3].

3-3-3 XPS ソース関数の決定

REELS スペクトル解析により得られた測定条件(a)、(b)に対する実効エネルギー損失関数(図 3-6)を用いたモンテカルロシミュレーションにより XPS スペクトルの応答関数を計算し、XPS スペクトル(図 3-3)とのデコンボリューションによりバックグラウンド除去を行い XPS ソース関数を決定した。得られた XPS ソース関数を図 3-8 に示す[3]。太線、細線はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対するソース関数である。強度は Si 2p ピークで規格化してある。図 3-3 において異なる測定条件で測定されたスペクトルのバックグラウンドに差異が見られたものの、バックグラウンド除去を行ったソース関数はよく一致している。これから、本研究で得られた損失関数が信号電子の非弾性散乱過程をよく記述していると結論できる。

次に従来の光学エネルギー損失関数を用いて条件(b)で測定した XPS スペクトル(図 3-3 の細線)のバックグラウンド除去を行った。得られたソース関数を図 3-9 に細線で示してある。比較のために実効エネルギー損失関数を用いて得られたソース関数(図 3-8 細線)も併せて示してある(太線)。強度は Si 2p ピークで規格化してある。光学エネルギー損失関数を用いて得られたソース関数においてメインピークから約 11eV のところに大きなピークが見られる。これはちょうどシリコンの表面プラズモン損失ピークの位置に相当し、また図 3-6 において従来の光学定数から得られるバルクに対するエネルギー損失関数では記述できない損失の寄与が実効エネルギー損失関数には多く見られる。これらから考えて、光学エネルギー損失関数ではこれらの損失が含まれていないためバックグラウンドが除去しきれなかったといえる。このことから光学エネルギー損失関数を用いた XPS スペクトルのバックグラウンド除去では正確なバックグラウンド除去が行えず、表面励起を考慮に入れた取り扱いが必要であると

結論できる。

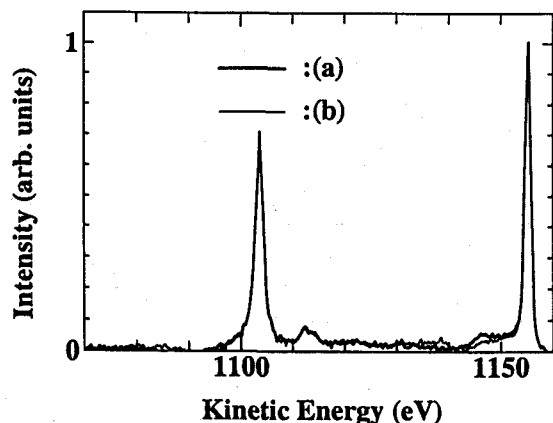


FIG. 3-8. Si 2p source functions for the two different experimental conditions (a) (thick solid line) and (b) (fine solid line) obtained by the background subtraction from the experimental XPS spectra (FIG. 3-3) using relevant effective energy loss functions (FIG. 3-6). Intensity is normalized by the Si 2p peak intensity [3].

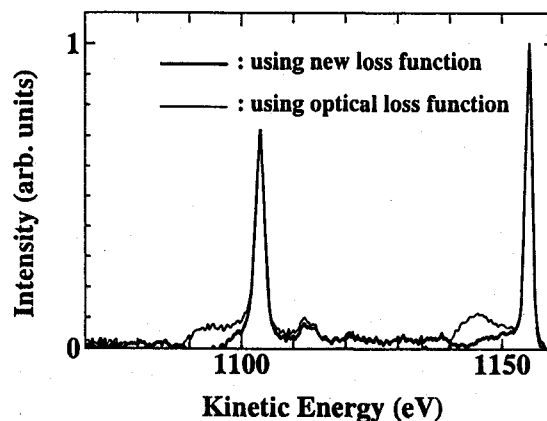
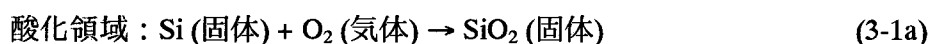


FIG. 3-9. Comparison between the source functions obtained from XPS spectrum (curve (b) in FIG. 3-3) using the effective energy loss function (thick solid line) and the conventional optical energy loss function (fine solid line). Intensity is normalized by the Si 2p peak intensity [3].

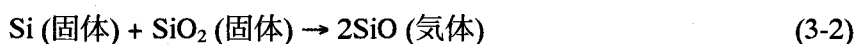
3-4 清浄 Si(111)及び酸素吸着 Si(111)表面

3-4-1 加熱試料ホルダー及び Cr 蒸着源

通常シリコン表面の清浄化にはフラッシングが用いられる。これはシリコン試料を 1000°C 近くまで加熱し SiO の蒸気圧が高いことを利用して表面をエッチングする方法である。図 3-10 はシリコンと酸素の相互作用に基づくシリコンの表面反応を表している[10]。図 3-10 から表面でのシリコンと酸素の反応は基板温度及び酸素分圧により酸化・エッチングの 2 つの領域に分けられることが分かる。それぞれの領域での清浄シリコン表面の反応式は次式で与えられる。



このように図中の曲線を境にして、低温・高酸素分圧では酸化、高温・低酸素分圧ではエッチングが起こる。またエッチング領域では一度清浄表面が得られると常にその状態が保たれることが分かる。ここで表面に酸化膜が存在する場合を考える。この場合おおよそ 600°C 以上のエッチング領域において、



という反応が基板-酸化膜界面で起こり、酸化膜の厚さが自然酸化膜程度(2 nm)以下であれば界面で発生した SiO 分子が表面から抜け出しエッチングが起こることになる。これがシリコン表面のフラッシングの原理である。

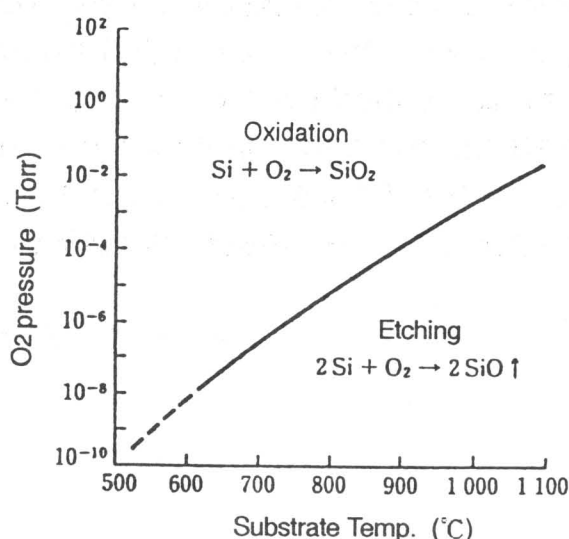


FIG. 3-10. Reaction of silicon surface with oxygen [10].

以上をふまえてシリコン表面のフラッシングを行うための試料台を試作した。その外観写真を図 3-11 に示す。シリコンへの Ni 等の金属汚染を避けるため絶縁用セラミック、モリブデン製のボルト・ナット以外はすべてタンタルを用いている。また試料の加熱には通電加熱を採用している。図 3-12 に本試料台の加熱特性を示す。試料はスペクトル測定に用いたものと同じ B-doped *p*-type Si(111) ($\sim 2 \Omega \text{ cm}$) であり、加熱領域は約 $5 \times 10 \text{ mm}^2$ である。図 3-12 より約 1000°C まで加熱できることが分かる。図中約 2 A において温度のとびが見られるのは使用した電源の低電流出力と高電流出力とを切り替えたためである。また試料表面の酸化は図 3-10 から判断して、酸素分圧 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、 500°C で行うこととした。

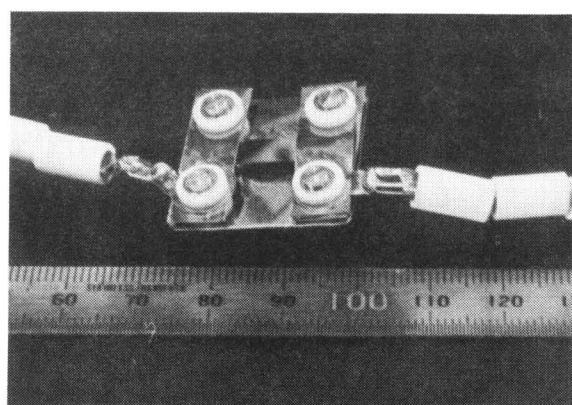


FIG. 3-11. Photograph of the sample holder.

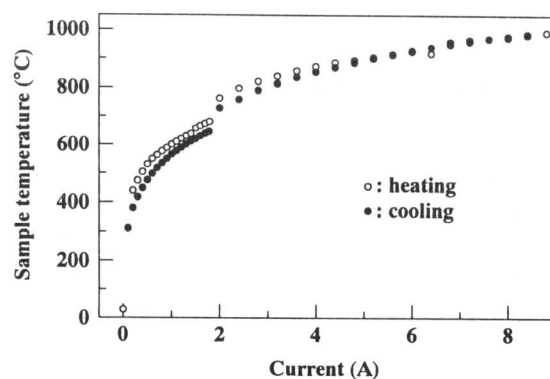


FIG. 3-12. Current dependence of sample temperature.

次にシリコン表面の酸化を行った後、酸化膜の膜厚を断面 TEM (XTEM: cross sectional TEM) 観察を行うために、キャップレイヤーとして Cr を蒸着するための Cr 蒸着源を試作した。これは XTEM 観察のために試料を測定装置から取り出した後にさらに表面が酸化されることを防ぎ、また XTEM 試料作製のために用いる収束イオンビーム(FIB: focused ion beam)加工[11]の際の表面の保護膜として Cr を蒸着するためである。図 2-13 に Cr 蒸着源の概略図(a)及び外観写真(b)を示す。この蒸着源ではソースの加熱に電子衝撃型が採用されている[12]。

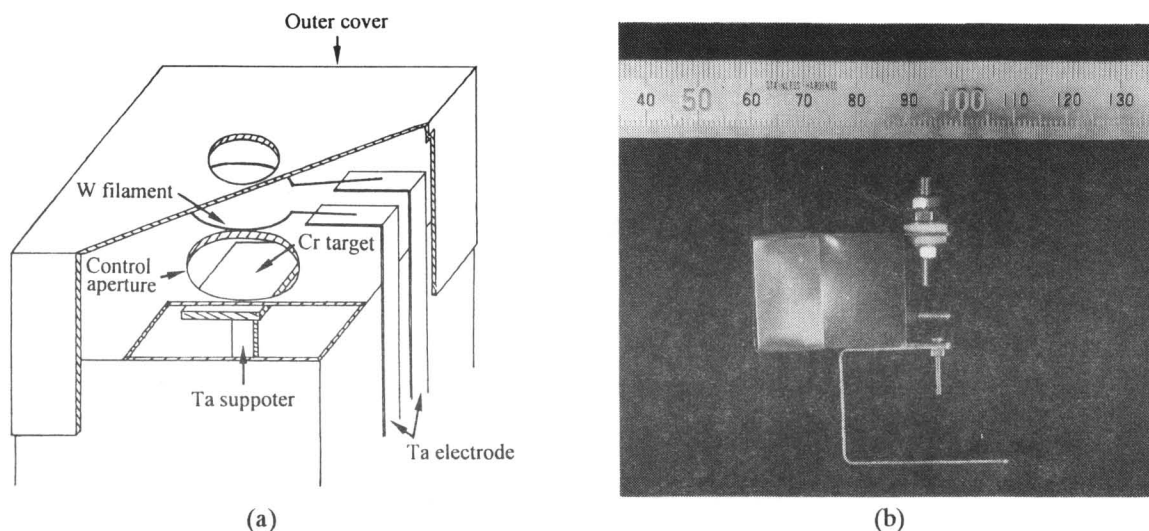


FIG. 3-13. Cr evaporator; (a) schematic illustration and (b) outer view.

3-4-2 REELS-XPS スペクトル測定

試料は前節のアモルファス表面同様 B-doped *p*-type Si(111) ($\sim 2 \Omega \text{ cm}$)である。試料はフッ酸によるエッチングを行った後装置に搬入し、超高真空(UHV: ultra high vacuum)中約 1000°C でのフラッシングを行い清浄表面を得た。ここでは検出器の取り込み角が $\pm 12^\circ$ と非常に広いため XPD 効果[13]は殆どないとして考慮に入れなかった。フラッシングにより得られたこの清浄表面に対し REELS 及び XPS スペクトルを測定し、その後酸素分圧 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、 500°C で5分間の加熱により表面の酸化を行った。酸化表面に対して REELS-XPS 測定を行った後 Cr の蒸着を行った。その後測定装置から取り出し、FIB による XTEM 観察用加工を行い XTEM 観察を行った。REELS 測定での入射電子のエネルギーは Mg $K\alpha$ 励起の Si $2p$ 光電子のエネルギーにほぼ等しい 1155 eV とした。

図 3-14 は酸素吸着 Si(111)表面のシリコン基板と Cr キャップレイヤー界面の XTEM 観察結果である[1]。界面に酸化膜が見られないことから今回の酸化条件では酸素吸着が起こったと考えられる。

図 3-15 に測定した REELS スペクトルを示す[1]。実線、点線はそれぞれ清浄表面及び酸素吸着 Si(111)表面に対するスペクトルを表している。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対応し、強度は弾性散乱ピークで規格化してある。(a)、(b)両測定条件でのスペクトルにおいて弾性散乱ピークの 11 eV 低運動エネルギー側に表面プラズモン損失ピークが見られ、図 3-14

において酸化膜が見られなかったにも関わらず、酸素吸着表面では清浄表面に比べそのピークが減少していることが分かる。(a)、(b)のスペクトルを比較すると、予測されたとおり条件(b)で測定したスペクトルの方が(a)に比べ表面プラズモンのピークが大きいことが分かる。また測定条件(a)、(b)両方において清浄表面に比べ酸素吸着後の弾性散乱ピークのプロードニングが見られる。これはシリコン表面に存在する酸素と信号電子の相互作用に依るものと考えられる。

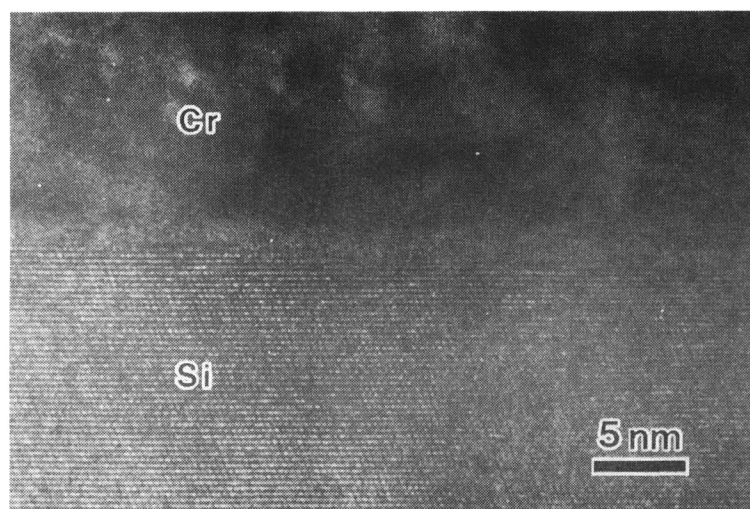


FIG. 3-14. XTEM observation of the interface of the oxygen-adsorbed Si(111) surface between the Si substrate and Cr-capped layer. No visible oxide layer is apparent at the interface [1].

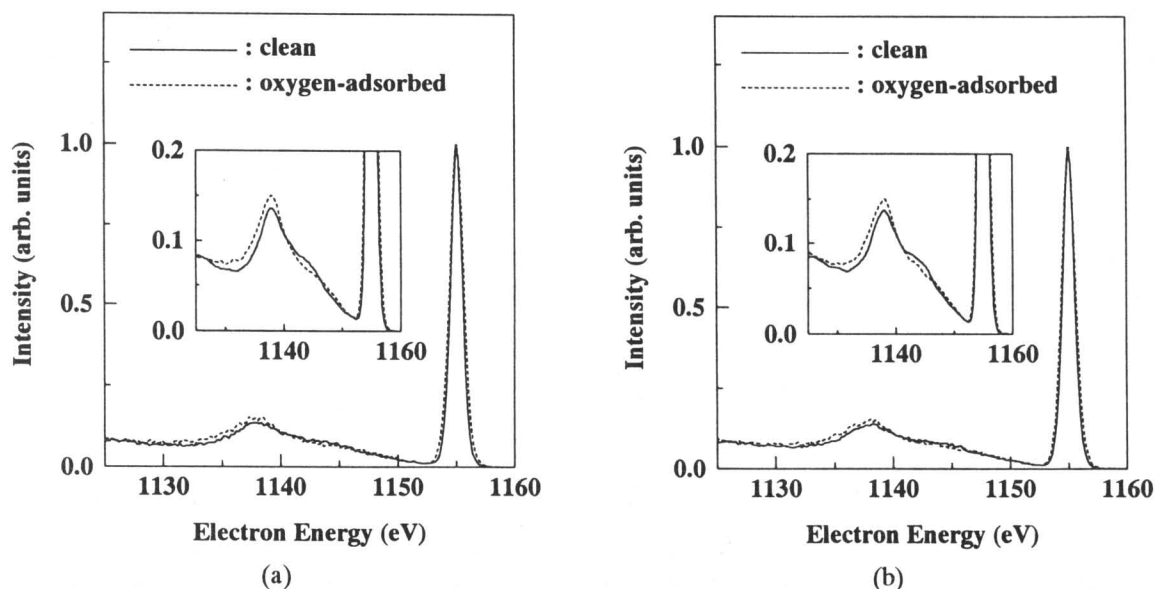


FIG. 3-15. Experimental REELS spectra for the clean (solid line) and oxygen-adsorbed (dotted line) Si (111) surfaces. (a) and (b) are the spectra measured under the conditions (a) and (b), respectively. The intensity is normalized to the no-loss peak [1].

図 3-16 に清浄及び酸素吸着 Si(111) 表面に対する Si 2p XPS スペクトルをそれぞれ実線及び点線で示す[1]。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)で測定したスペクトルである。強度は Si 2p 光電子ピークで規格化してあり、一定のバックグラウンドは既に除去されている。測定条件(a)、(b)両方の酸素吸着後のスペクトルにおいて Si 2p ピークの低運動エネルギー側に表面に吸着した酸素によるわずかなケミカルシフトが見られる。

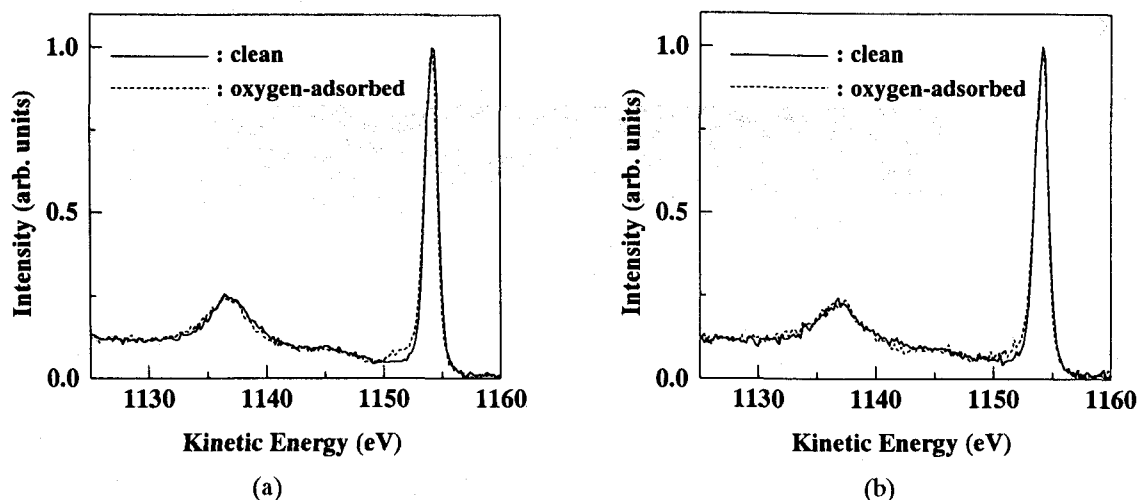


FIG. 3-16. Experimental Si 2p XPS spectra for the clean (solid line) and oxygen-adsorbed (dotted line) Si(111) surfaces. (a) and (b) correspond to the spectra for the experimental geometries (a) and (b), respectively. The constant background has been previously subtracted. The intensity is normalized to the Si 2p photoelectron peak [1].

3-4-3 REELS-XPS スペクトル解析

図 3-17 に REELS スペクトル解析に用いた補正因子 α_n を示す[1]。これはシリコンの光学定数[4]から得られる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り計算した。酸素吸着表面に対する補正因子には、表面に存在する酸素により殆ど影響を受けないと仮定して図 3-17 の清浄表面に対する補正因子を用いた。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対するものであり、値はそれぞれの最大値で規格化してある。アモルファス表面に見られたように大きな n に対して条件(b)の方が(a)に比べその減少がはやい。これは(a)の条件の方が(b)よりも電子が深く進入するためである。

次に REELS スペクトル(図 3-15)及び補正因子(図 3-17)より IMFP として $\sim 20 \text{ \AA}$ [5]を用いて得られた実効エネルギー損失関数を図 3-18 に示す[1]。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対する損失関数を示しており、実線が清浄表面、点線が酸素吸着表面に対するものである。清浄表面に対してバルク(ω_p)及び表面(ω_s)プラズモン損失ピーク、バンド間遷移と表面準位(E)そして占有された表面準位からの遷移(S_i)が見られる[8,9,14]。予想されるとおり(b)に示された損失関数の方が(a)に比べ表面励起の効果が大きい。また表面プラズモン損失ピークについては図 3-6 に示したアモルファスの場合に比べより明瞭に現れている。この違いは両試料間の表面の結晶性、あるいは表面のラフネスが原因であると考えられる。

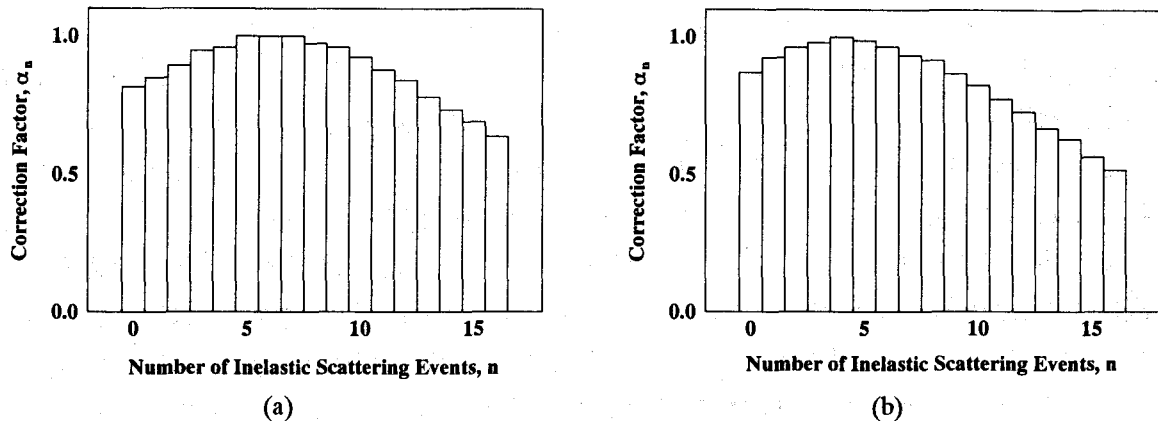


FIG. 3-17. Correction factor, α_n , used for the analysis of the experimental REELS spectrum for the clean and oxygen-adsorbed Si(111) surfaces. (a) and (b) are the correction factors for the experimental conditions (a) and (b), respectively. The value is normalized to the maximum value. This α_n was calculated for the clean Si surface using the Monte Carlo simulation [1].

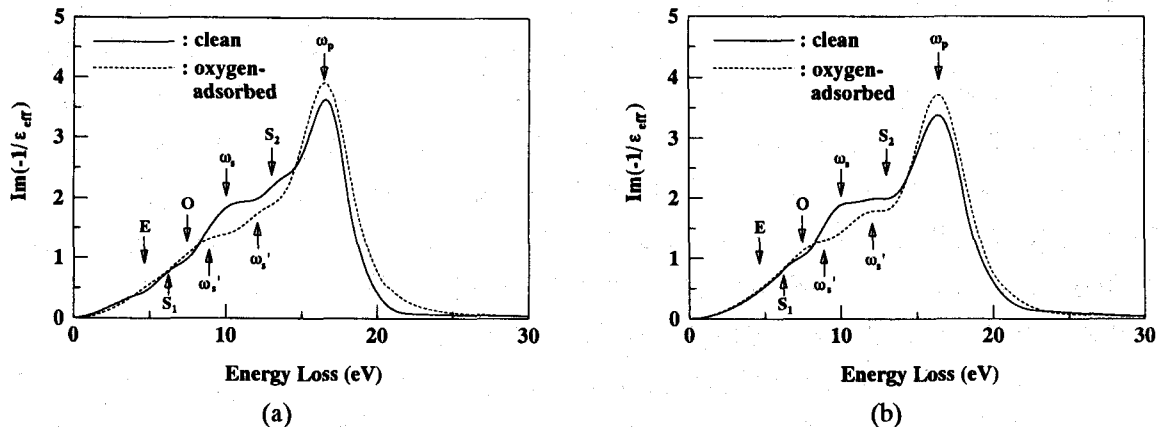


FIG. 3-18. Effective energy loss functions for the clean (solid line) and oxygen-adsorbed (dotted line) Si(111) surfaces. (a) and (b) correspond to the effective energy loss functions for the geometries (a) and (b), respectively. ω_p : the bulk plasmon excitation, ω_s : the surface plasmon excitation, E : the interband transition and the surface excitation, S_1 : the transition from the occupied surface state and ω_s' : the surface plasmon excitation of the clean Si surface as affected by the oxygen adsorption [1].

酸素吸着表面(点線)に対しては酸素吸着による新しいピーク(O)が見られる[8,14]。酸素吸着前後の実効エネルギー損失関数を比較すると表面励起に起因する損失ピーク(S_i)の減少が見られる。それに加えて清浄表面に対する表面プラズモン損失ピーク(ω_s)のシフト及び分離(ω_s')が見られる[8,14]。これらの分離したピークの位置は文献8の図4から被覆率 $\theta \sim 0.6$ に相当する。これは図3-14の XTEM 観察の結果において酸化層が確認されなかったことに一致する。

ここで得られた実効エネルギー損失関数に見られるピークは通常 ~ 100 eV 程度の低エネルギーの電子を用いた REELS スペクトルにおいて確認される。またそれらの測定の多くは損失ピーク位置を強調するために二階微分モードで測定されている[8,14]。本研究では XPS スペクトルのバックグラウンド除去も目的であるため入射電子のエネルギーが ~ 1 keV とそれ

に比べ非常に高い。にも関わらず低エネルギーの場合と同様に微細な構造が抽出でき、なおかつ XPS スペクトルのバックグラウンド除去に応用できる。これに加え、REELS スペクトル解析によりこのような損失が抽出されたと言うことは XPS 測定においても信号電子は同様の損失過程を経て検出されることになり、XPS スペクトル解析においてもそれらを考慮に入れた取り扱いが必要である。以上から extended Landau theory に基づいた REELS 解析から得られる実効エネルギー損失関数がシリコン表面の初期酸化に非常に敏感であり、このエネルギー損失関数を用いた XPS スペクトルのバックグラウンド除去が必要であると言える。

次に REELS 解析により得られた実効エネルギー損失関数(図 3-18(a)、(b))が XPS スペクトルのバックグラウンド除去に応用するのに十分正確であるか確認するために、実効エネルギー損失関数により得られる DIMFP を用いたモンテカルロシミュレーションにより清浄及び酸素吸着 Si(111)表面に対する REELS スペクトルの再現を行った。図 3-19、3-20 にそれぞれ清浄及び酸素吸着表面に対する実効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り得られた測定条件(b)での REELS スペクトル(点線)を示す[1]。測定条件(a)に対する結果は(b)に対して得られた結果と同様の傾向を示したため示していない。比較のために実験スペクトル(実線)及び光学定数[4]から計算される光学エネルギー損失関数を用いて得られたモンテカルロシミュレーションの結果(破線)も併せて示してある。強度は弾性散乱ピークで規格化してあり、計算結果に関しては実験結果と一致するように図中に示してあるだけ定数倍してある。このフィッティングパラメータはアモルファス表面の際に述べたように弾性散乱ピーク測定の曖昧さからくるものである[3]。図 3-19、3-20 において実効エネルギー損失関数を用いて計算したスペクトルが実験スペクトルの損失構造をほぼ再現できていることが分かる。これにより、今回導出した実効エネルギー損失関数が十分な正確さで XPS スペクトルのバックグラウンド除去に応用できることを確認した。

図 3-21 に実効エネルギー損失関数(図 3-18)を用いたバックグラウンド除去により決定した実験条件(b)に対する Si 2p XPS ソース関数を示す[1]。実線、点線はそれぞれ清浄及び酸素吸着 Si(111)表面に対するソース関数である。強度は Si 2p ピークで規格化してある。測定条件(a)に対する結果も図 3-21 と同様の傾向を示していたため省略してある。図 3-21 において Si 2p ピークの低運動エネルギー側に表面に吸着した酸素によるわずかなテールの変化が見られ、バックグラウンドが有効に除去できていることを示している。このわずかなテールについては XPS スペクトル(図 3-16)についても見られた。また Si 2p ピークの約 20 eV 低運動エネルギー側にピーク状の構造が見られる。これは主にこのエネルギー損失領域での実効エネルギー損失関数の不完全性が原因であり、この不完全性はバルク及び表面励起の深さ方向依存性によるスペクトルへのそれぞれの損失の寄与が異なることに起因する。ここで、シリコン表面初期酸化過程の研究においては Si 2p ピークのケミカルシフトから考えて、その低運動エネルギー側 ~5 eV 程度までの領域が重要であることから、本研究で採用した解析法がシリコン表面初期酸化過程の研究において十分有効であることを述べておく。

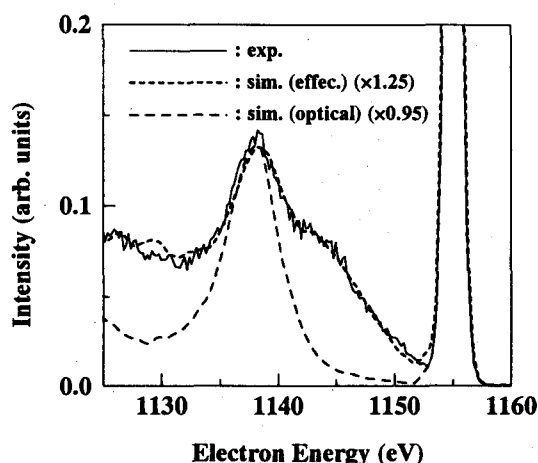


FIG. 3-19. Simulated REELS spectrum corresponding to the measurement geometry (b) for the clean Si(111) surface using effective energy loss functions (dotted line). The experimental REELS spectrum (solid line) and the simulated one using the conventional optical energy loss function (dashed line) are also shown. The intensity is normalized to the no-loss peak and the simulated spectra are multiplied by the factor shown inside the figure to get the best agreement between the experimental and simulated spectra [1].

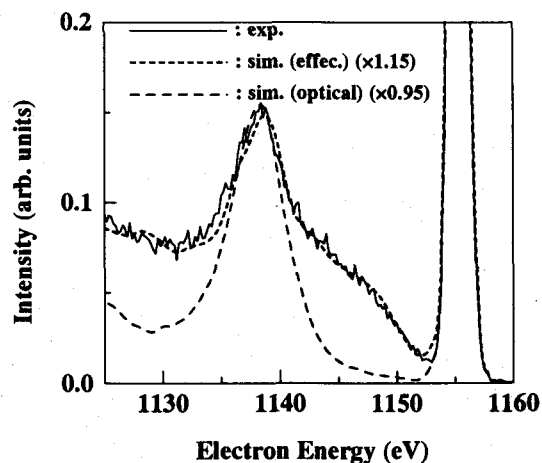


FIG. 3-20. Simulated REELS spectrum corresponding to the measurement condition (b) for the oxygen-adsorbed Si(111) surface using effective energy loss function (dotted line). The measured REELS spectrum (solid line) and the simulated one with the conventional optical energy loss function (dashed line) are also shown. The intensity is normalized to the no-loss peak and the simulated spectra are multiplied by the factor labeled inside the figure to get the best fit between the experimental and simulated REELS data [1].

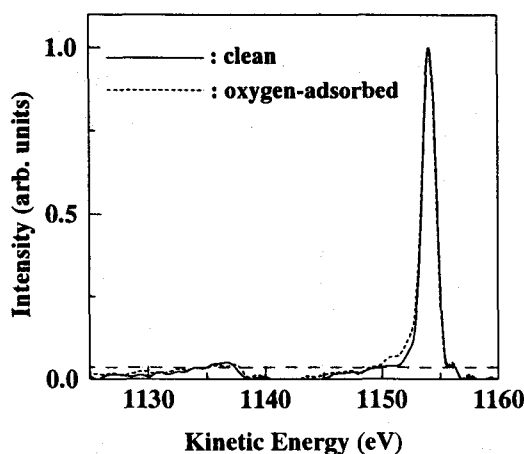


FIG. 3-21. Si 2p XPS source functions corresponding to the measurement geometry (b) for clean (solid line) and oxygen-adsorbed (dotted line) Si(111) surfaces determined by the background subtraction of the XPS data using the effective energy loss function. The intensity is normalized to the Si 2p photoelectron peak intensity [1].

3-5 シリコン熱酸化膜表面

3-5-1 REELS-XPS スペクトル測定

試料には Si(111) (B-doped *p*-type、 $\sim 2 \Omega \text{ cm}$) 基板上に形成した熱酸化膜を用いた。シリコン熱酸化膜の膜厚は約 200 Å であり、これは表面電子分光法における信号電子の平均自由行程(数十Å)から考えて十分バルクとして取り扱える膜厚である。表面近傍の組成の変化を避けるために試料表面のクリーニングは行わなかった[15]。これはスパッタリングによる組成変化によりエネルギー損失構造が大きく変化するためである[16]。REELS 測定は Mg K α 励起によるシリコン酸化膜からの Si 2*p* 光電子のエネルギー(1149 eV)の電子を用いて測定した。

図 3-22、3-23 はシリコン熱酸化膜に対して測定条件(b)で測定した REELS 及び XPS スペクトルである[1]。REELS 及び XPS スペクトルの強度はそれぞれ弾性散乱ピーク、Si 2*p* ピーク強度で規格化してある。図 3-23 の XPS スペクトルにおいては一定のバックグラウンドは除去してある。実験条件(a)で測定した REELS 及び XPS スペクトルと(b)で測定したものとの間にはわずかな差異しか見られなかったためここでは示していない。これに対して加熱清浄 Si(111)表面(図 3-15、3-16)では、特に表面プラズモン損失ピークの領域で測定条件間の大きな差異が見られた。その理由の一つはシリコン及び SiO₂ に対する IMFP の違いである。シリコン及び SiO₂ に対する IMFP はそれぞれ $\sim 20 \text{ Å}$ [5]及び $\sim 30 \text{ Å}$ 程度[17]である。この IMFP の違いから SiO₂ 表面における信号電子はシリコン表面に比べより深いところまで侵入できると考えられ、SiO₂ におけるバルクモードの励起によるエネルギー損失の REELS スペクトルへの寄与は、シリコン表面に対するそれより顕著であると予想される。もう一つの理由は SiO₂ の光学エネルギー損失関数のブロードさである。約 23 eV のエネルギー損失位置にピークを持つバルクに対する光学エネルギー損失関数のブロードな構造は、表面エネルギー損失関数においてもブロードな損失構造となる。これらが測定条件の異なるスペクトル間の損失構造のわずかな変化につながったと考えられる。

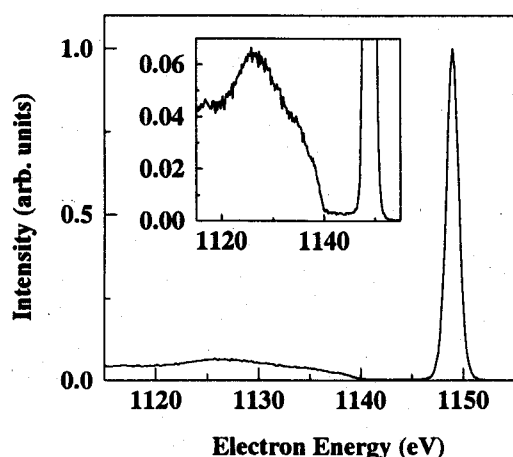


FIG. 3-22. Experimental REELS spectrum for the SiO₂ surface for the geometry (b). The intensity is normalized to the no-loss peak. [1].

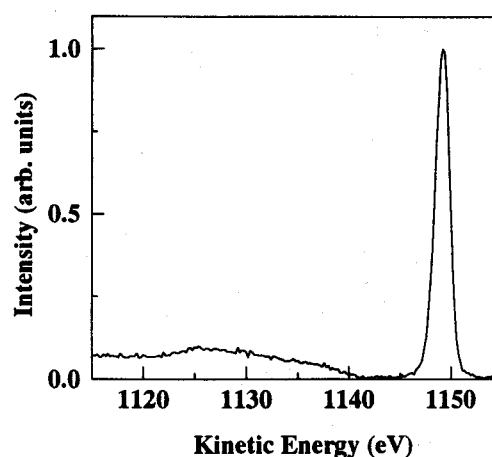


FIG. 3-23. Experimental XPS spectrum for the SiO₂ surface for the experimental geometry (b). The constant background has been previously removed. The intensity is normalized to the Si 2*p* photoelectron peak intensity [1].

3-5-2 REELS-XPS スペクトル解析

図 3-24 に REELS 解析に用いた実験条件(b)に対する補正因子 α_n を示す[1]。これは SiO₂ の光学定数[18]から得られる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により計算した。強度は最大値で規格化してある。これまでの結果から予測される通り[3]大きな n での α_n の減少は条件(b)の方が条件(a)よりはよいという傾向を示したため、ここでは(a)に対する補正因子 α_n は示していない。

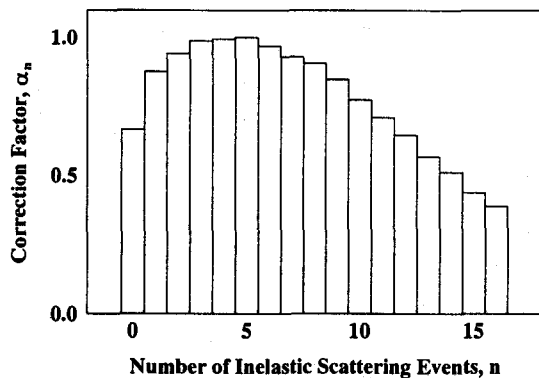


FIG. 3-24. Correction factor, α_n , used for the analysis of the experimental REELS spectrum from the SiO₂ surface for the geometry (b). The value is normalized to the maximum value [1].

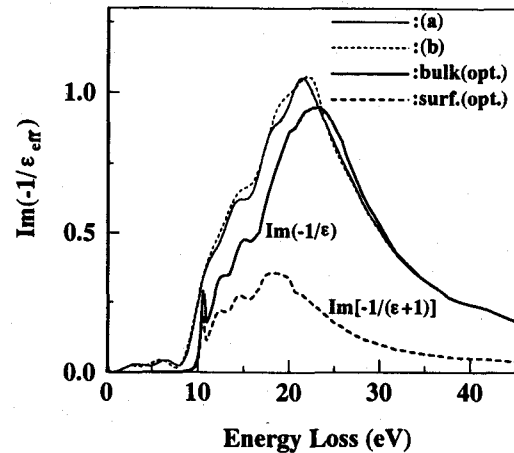


FIG. 3-25. Effective energy loss functions for SiO₂ surface obtained from the measured REELS spectra. The effective energy loss functions for the measurement geometry (a) and (b), are shown by the solid and dotted lines, respectively. The optical bulk and surface energy loss functions calculated from the optical constant (see Ref. 18) are also shown by the thick solid and dotted lines [1].

図 3-25 に得られた実効エネルギー損失関数を示す[1]。IMFP の値としては $\sim 31 \text{ \AA}$ [17]を用いた。曲線(a)(実線)及び曲線(b)(点線)は測定条件(a)、(b)に対する実効エネルギー損失関数である。光学定数[18]から計算した光学バルク及び表面エネルギー損失関数もまた比較のためにそれぞれ太実線及び太点線で示してある。得られたエネルギー損失関数は測定スペクトルにおいてははっきりと見られなかった微細な損失構造を示している。実効エネルギー損失関数に見られるすべてのピークは、光学エネルギー損失関数に比べそのピーク位置がシフトしているものの、 $\sim 11 \text{ eV}$ のピークを除いてすべて確認できる[8,15,19-21]。光学エネルギー損失関数における $\sim 11 \text{ eV}$ の鋭いピークは約 0.3 eV の半値漸幅を持つ。これに対し、本研究での REELS 測定の弾性散乱ピークの半値漸幅は図 3-22 の REELS スペクトルに見られるように $\sim 1.2 \text{ eV}$ であり、これが鋭いピークがスペクトル解析により抽出できなかった理由である。測定条件(a)、(b)に対する実効エネルギー損失関数を比較すると、REELS スペクトルでは損失構造に殆ど差異が見られなかったものの実効エネルギー損失関数においてはその構造にわずかな差異が見られる。その差異は光学表面エネルギー損失関数のピーク位置で特に顕著であり、表面に敏感な測定条件である(b)においてそれらのピーク位置近傍で増加が見られることが分かる。

バルク光学エネルギー損失関数と実効エネルギー損失関数の間に見られた損失ピーク位置の差異は、バルク及び表面損失のスペクトルへの寄与が複雑であるためである。例えば文献 15 の図 11 の実効非弾性散乱断面積、すなわち走行長に依存した DIMFP に見られるように、損失構造は走行長によって大きく異なる。この事実と実効エネルギー損失関数がすべてのエネルギー損失過程を実効的に含んでいることから考えて、実効エネルギー損失関数と光学エネルギー損失関数との間のピーク位置の差異は妥当であるといえる。

(a)、(b)両測定条件での実効エネルギー損失関数において、9 eV 以下のエネルギー損失領域に 2 つのピーク状の構造が見られるが、このエネルギー損失領域は SiO_2 のバンドギャップに相当する。それぞれのピーク位置は ~ 3.2 及び ~ 6.7 eV であり、これまでに報告されている結果に一致する[8,19]。それらの報告では、 SiO の反射率がこのエネルギー損失領域でブロードなピークを持つ[18]ため、これらのピークは SiO の存在によるであろうと結論されている。 SiO_2 が電子ビーム照射により比較的簡単に SiO に変わることから考えて妥当といえる。比較のために光学定数[18]から得られた SiO に対する反射率と光学バルク及び表面エネルギー損失関数をそれぞれ図 3-26(a)及び(b)に示す[1]。図 3-26(b)の実線及び点線はそれぞれ光学バルク及び表面エネルギー損失関数を示す。しかしながら、図 3-26 の光学エネルギー損失関数において ~ 3.2 及び ~ 6.7 eV にピークが存在しない。またバルク損失が大きな寄与をする TEELS スペクトルの解析により得られるエネルギー損失関数にそのようなピークは報告されていない[20]。これに対して Ibach と Rowe [8]及び Koma と Ludeke [19]は ~ 100 eV の入射エネルギーの電子を用いた REELS スペクトルを用いて測定しており、この程度のエネルギーを持つ電子のエネルギー損失は表面状態に非常に敏感である。これに加え、本研究で採用している解析法もまた表面の状態に非常に敏感であることが確認されている[3]。これらのことから考えて、バンドギャップ中に見られたピークは表面励起によるものであると考えられる。表面近傍に存在する亜酸化種 SiO_x もまた損失に寄与している可能性もある。これは SiO_x の正確な光学定数が未だ得られていないものの、それらの光学定数は SiO_x の組成 x に強く依存することが知

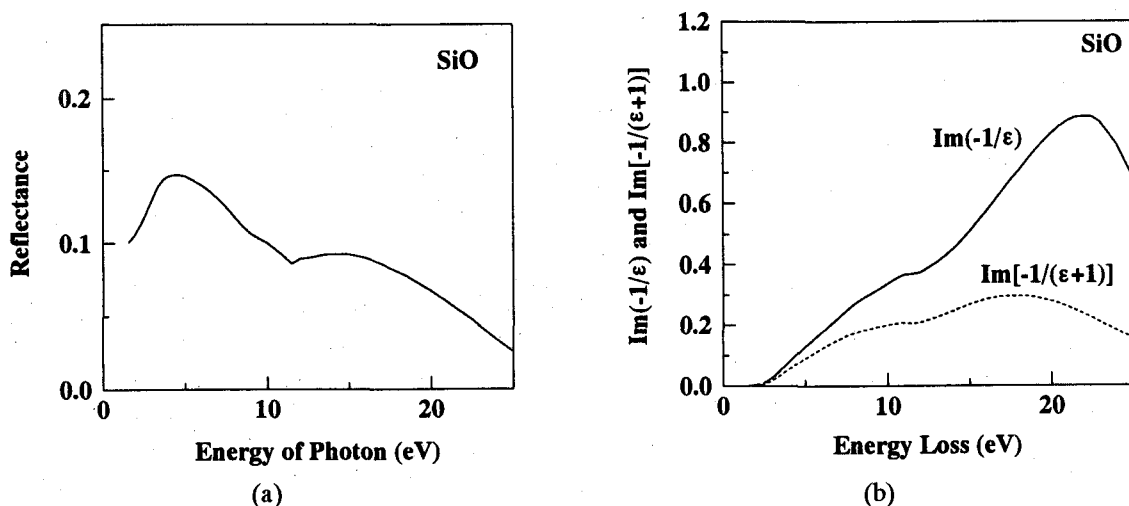


FIG. 3-26. Optical reflectance (a) and optical bulk and surface energy loss functions (b) for SiO calculated from the optical constant (see Ref. 18). The solid and dotted lines in (b) are the optical bulk and surface energy loss functions [1].

られている[18]。このバンドギャップ中に見られるピークの原因としては、 SiO_2 中の不純物によるバンドギャップ中の複雑なエネルギー準位も考えられる。今回の結果のみではこれらの損失ピークのメカニズムを同定することはできないため、より系統的な研究が必要である。

実効エネルギー損失関数の XPS スペクトルのバックグラウンド除去への有用性を確認するために、これまで同様この実効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り SiO_2 に対する REELS スペクトルの再現を行った。モンテカルロシミュレーションにより再現した測定条件(b)に対する REELS スペクトルを図 3-27 に点線で示す[1]。実験及び光学定数[18]から計算した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より得られた REELS スペクトルを比較のためにそれぞれ実線及び破線で示してある。強度は弾性散乱ピークで規格化してある。実効エネルギー損失関数を用いることにより実験結果がよく再現できていることが分かる。測定条件(a)についても同様に実験と実効エネルギー損失関数を用いた場合により一致が得られたためここでは示していない。この場合もこれまで同様、ベストフィットを得るために計算スペクトルは図中に示してあるだけ定数倍してあり、これは弾性散乱測定の曖昧さが原因である[3]。この実験と実効エネルギー損失関数を用いて得られたスペクトルのよい一致により、本研究で採用した解析法により得られた SiO_2 に対する実効エネルギー損失関数の、 SiO_2 からの Si 2p XPS スペクトルのバックグラウンド除去への有効性が確認できた。

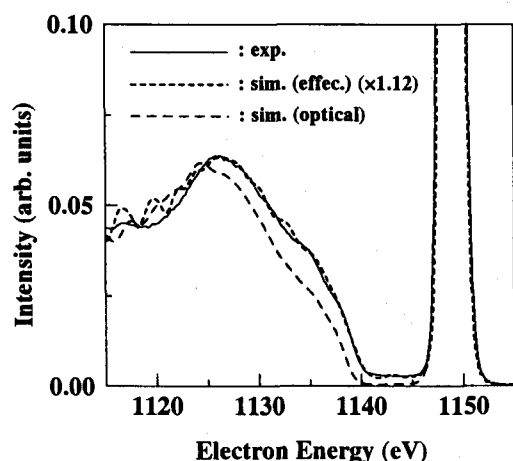


FIG. 3-27. Simulated REELS spectrum (dotted line) for the SiO_2 surface corresponding to the measurement geometry (b) using the effective energy loss function. The experimental (solid line) and simulated spectra obtained using the conventional optical energy loss function (dashed line) are also shown for comparison. The intensity is normalized to the no-loss peak. The simulated result is multiplied by the factor shown to optimize the agreement between the experimental and simulated result [1].

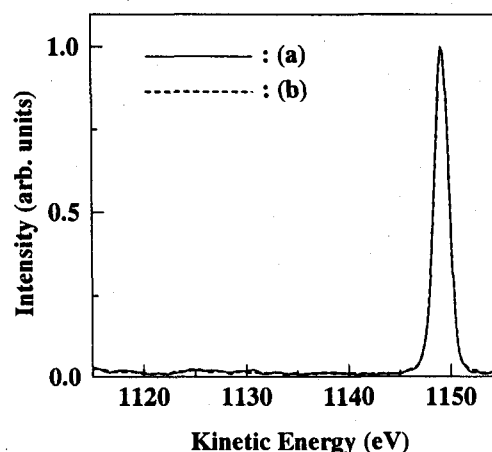


FIG. 3-28. Si 2p XPS source functions for the SiO_2 surface measured at the experimental geometries (a) and (b). The solid and dashed lines show the XPS source functions for the measurement geometry (a) and (b), respectively. The intensity is normalized to the Si 2p photoelectron peak [1].

次に図3-25の実効エネルギー損失関数を用いて SiO_2 表面に対する $\text{Si } 2p$ XPSスペクトルの応答関数をモンテカルロシミュレーションにより計算し、この応答関数と測定したXPSスペクトルとのデコンボリューションを行ないバックグラウンドを除去した。得られた $\text{Si } 2p$ XPSソース関数を図3-28に示す[1]。強度は $\text{Si } 2p$ 光電子ピークで規格化しており、実線、点線はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対するソース関数を示す。(a)、(b)2つの曲線が非常によい一致を示している。これから本研究で採用したREELS-XPSスペクトル解析法のシリコン表面初期酸化過程の研究に対し有効であると結論できる。

3-6 結言

本章では、本研究で採用する解析法のシリコン初期酸化表面研究への有用性を確認するために、清浄アモルファスシリコン表面、加熱清浄 $\text{Si}(111)$ 及び酸素吸着 $\text{Si}(111)$ 表面、シリコン熱酸化膜表面に対して測定したREELS及びXPSスペクトルの解析を行った。それらより得られた結果は次の通りである。

(I) アモルファスシリコン表面

- (i) REELS スペクトル解析により実効エネルギー損失関数が得られ、異なる測定条件間で表面プラズモン損失の寄与の差が見られた。
- (ii) 実効エネルギー損失関数において微細な損失構造は見られなかったものの、光学定数から得られる光学バルク及び表面エネルギー損失関数から予想される損失構造に加え、バンド間遷移あるいは表面準位による損失の寄与が非常に大きいことが明らかとなった。微細な構造が見られず、特に表面プラズモン損失ピークがブロードである理由として、試料がアモルファスでありスパッタリングによる表面あれが予想されること、が挙げられる。しかしながら、通常の光学エネルギー損失関数で記述されない損失の寄与が大きいことは、一般に行われるバルクに対するエネルギー損失関数を用いたXPSスペクトルのバックグラウンド除去では正確なXPSソース関数が得られないことを意味する。
- (iii) 新しく得られた実効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りREELSスペクトルの損失構造の再現に成功した。このことから本研究で採用した解析で得られた実効エネルギー損失関数が有効であると言える。
- (iv) REELS解析により得られた損失関数を用いたXPSスペクトルのバックグラウンド除去によりXPSソース関数が得られた。異なる測定条件で測定した2つのソース関数がよい一致を示した。また通常の光学エネルギー損失関数を用いたバックグラウンド除去では、ソース関数にピークが見られた。これは $\text{Si } 2p$ XPSスペクトルにおける表面励起・バンド間遷移によって形成されたバックグラウンドが除去できていないためであり、適切なエネルギー損失関数を用いる必要があることを意味する。

(II) 加熱清浄 Si(111)及び酸素吸着 Si(111)表面

- (i)加熱清浄及び酸素吸着 Si(111)表面の実効エネルギー損失関数において、低エネルギー電子を用いた二階微分 REELS スペクトルにおいて見られるような微細な損失構造が確認できた。
- (ii)清浄表面に対する実効エネルギー損失関数において表面励起によるピークが酸素吸着により大きく影響を受けることが明らかとなった。また表面プラズモンピークの振る舞いから酸素の被覆率が $\theta=0.6$ と見積もられ、XTEM 観察において酸化層が観測されなかったという結果と一致した。
- (iii)酸素吸着前後のXPS ソース関数において吸着酸素による Si 2p ピークのわずかなケミカルシフトが確認された。

(III) シリコン熱酸化膜表面

- (i)測定した REELS スペクトルでは明瞭に見られなかった損失構造が実効エネルギー損失関数において抽出できた。また、清浄表面の場合ほど大きくないものの損失構造に測定条件間の差が確認され、その差異は光学表面エネルギー損失関数のピーク位置で顕著であることが明らかとなった。
- (ii)XPS スペクトルのバックグラウンド除去により得られた異なる測定条件に対するソース関数がお互いに非常によい一致を示した。

以上は、本研究で採用した REELS-XPS スペクトル解析のシリコン初期酸化表面研究への応用を確証する結果となった。同時に表面電子分光スペクトルの解釈には表面励起を考慮に入れた取り扱いが必要であることも示唆している。次章では、実際にシリコン表面に対し系統的に解析を行った結果について述べる。試料としてはアモルファス表面を用い、その表面に酸化の第一段階と考えられる酸素吸着を行った。

参考文献

- [1] T. Nagatomi, T. Kawano and R. Shimizu, J. Appl. Phys. **83**, 8016 (1998).
- [2] H. J. Kang, E. Kawatoh and R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1409 (1985).
- [3] T. Nagatomi, Z.-J. Ding and R. Shimizu, Surf. Sci. **359**, 163 (1996).
- [4] D. F. Edwards, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic, New York, 1985).
- [5] A. Ishizaka, S. Iwata and Y. Kamigaki, Surf. Sci. **84**, 355 (1979).
- [6] H. Reather, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, (Springer-Verlag, New York, 1980).
- [7] Y. Takeichi and K. Goto, Abstracts of 13th International Vacuum Congress (IVC-13) and 9th International Conference on Solid Surfaces (ICSS-9), Yokohama, 1995, pp476.
- [8] H. Ibach and J. E. Rowe, Phys. Rev. B **9**, 1951 (1974).
- [9] A. Koma and R. Ludeke, Surf. Sci. **55**, 735 (1976).
- [10] J. J. Lander and J. Morrison, J. Appl. Phys. **33**, 2089 (1962).
- [11] M. Tarutani, Y. Takai and R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1305 (1992).
- [12] K. Goto, Ph.D. Thesis, Department of Fine Measurements Nagoya Institute of Technology (1980).
- [13] D. F. Mitchell, K. B. Clark, J. A. Bardwell, W. N. Lennard, G. R. Massoumi and I. V. Mitchell, Surf. Interface Anal. **21**, 44 (1994).
- [14] J. E. Rowe, H. Ibach and H. Froitzheim, Surf. Sci. **48**, 44 (1975).
- [15] F. Yubero, S. Tougaard, E. Elizalde and J. M. Sanz, Surf. Interface Anal. **20**, 719 (1993).
- [16] F. G. Bell and L. Ley, Phys. Rev. B **37**, 8383 (1988).
- [17] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Surf. Interface Anal. **11**, 577 (1988).
- [18] H. R. Philipp, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic, New York, 1985).
- [19] A. Koma and R. Ludeke, Phys. Rev. Lett. **35**, 107 (1975).
- [20] U. Buechner, J. Phys. C: Solid St. Phys. **8**, 2781 (1975).
- [21] J. C. Ashley and V. E. Anderson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **24**, 127 (1981).

第4章 酸素吸着アモルファスシリコン表面への応用

4-1 緒言

これまでシリコン表面に関して、表面物性という観点からのみならず半導体産業に代表される工業的応用分野においても非常に精力的な研究が行われてきた。これまで多くの研究が行われてきたにも関わらず、未だに多くの新しい知見が日々得られていることは驚くべきことである。そのような研究の中で現在最も盛んに行われているものの1つがシリコン初期酸化機構の解明である。これは今後更に薄膜化が要求される MOS デバイスにおける良質のゲート酸化膜作製技術の確立には不可欠である。

シリコン初期酸化機構に関する研究においては様々な手法が用いられているが、それらのうち表面電子分光法を駆使した研究もまた重要な位置を占める。これはシリコン極薄酸化膜において重要である表面近傍の組成・結合状態・電子状態といった情報が表面電子分光法より得られるからである。特に光電子を信号とする分光法においては放射光技術発展の貢献が大きい。放射光を用いることにより①非常に単色化された②波長可変の光子が③高輝度で得られるというメリットがある。現在では放射光を用いた XPS 測定から、清浄 Si(100) 2×1 再構成表面に存在するダイマー原子による Si 2p ピークも確認されている[1]。しかしながらこのような研究においても問題となるのがスペクトルのバックグラウンド除去である。通常 XPS スペクトル解析において行われる亜酸化シリコンピークの分離では、できる限りバックグラウンド除去における不正確さ及び任意性を取り除く必要がある。

電子エネルギー損失分光法についていえば、1 つは低エネルギー電子を用いた高エネルギー分解能測定による表面での振動モードの測定が挙げられる[2]。このような研究から、表面に存在する Si-O の結合状態やあるいは結合角などの議論が行われている。もう1つは本研究で対象としている程度のエネルギー(~keV)を持つ電子によるエネルギー損失スペクトルである。測定方法としては、電子を1次プローブとして用いる REELS[3,4]、あるいは酸化膜(数 nm)中の酸素からの XPS O 1s ピークを用いるものなどがある[5,6]。このようなエネルギーの電子に対する損失の大部分は集団励起によるものであり、これは表面の電子状態に大きく依存する。通常の議論では酸化膜成長に伴うスペクトル中のエネルギー損失構造の変化は、シリコン-酸化膜界面に存在する亜酸化層などに起因するとされる[6]。しかしながら、表面・界面励起の立場から見れば、表面・界面・バルクプラズモンなどの励起を引き起こす相互作用は空間的に広がったものであり、特に酸化膜厚が非常に薄いためそれらのモードはお互いに相互作用しあっており、すべてを亜酸化層に帰着するのは肯定できない。さらに、例えば亜酸化種 SiO_x 単体を見た場合でも、その試料作製の困難さから集団励起を記述する光学定数に正確なものが存在しないこともあり[7]、電子のエネルギー損失スペクトルをもとにより深い議論を行うためには、測定スペクトルから直接エネルギー損失に関する情報を抽出しこれを理論的により正確に解釈することが必要である。

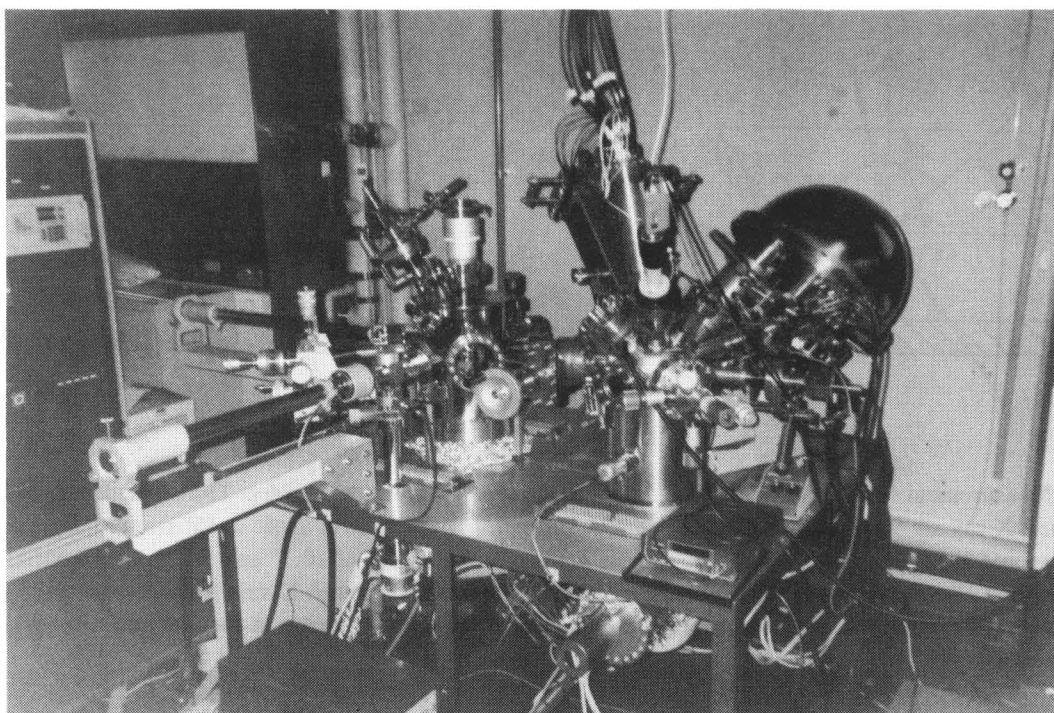
そこで本章ではシリコン表面酸化の第一段階と考えられる酸素吸着表面を採用し、系統的に酸素吸着アモルファス表面に対して行った REELS-XPS 解析から得られた知見について述

べる。この表面に対して得られた実効エネルギー損失関数において確認された酸素吸着に伴う表面プラズモンピークの振る舞いを明らかにし、この振る舞いについて理論的に定性的な解釈を試みた結果について述べる。次に Si 2p 及び O 1s XPS ソース関数から得られた知見を明らかにし、これをもとにして提案したアモルファスシリコン表面への酸素吸着モデルについても述べる。

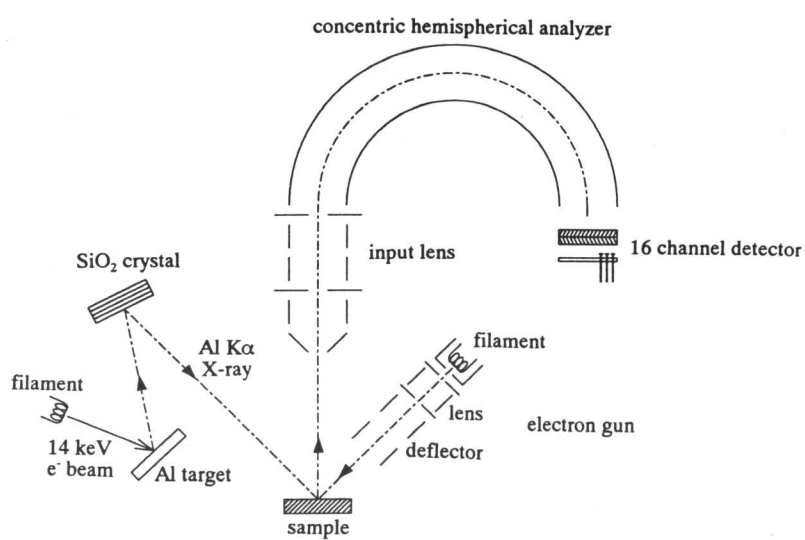
4-2 測定装置

本章の実験で用いた装置は、松下電子工業との共同研究で開発したものである。図 4-1(a)、(b)にそれぞれ装置写真及び分析チャンバーの構成図を示す。本装置は ULVAC-PHI Model 1600 であり、シリコン初期酸化表面の研究専用としてセットアップされている。本装置は測定チャンバー及びプロセスチャンバーからなり、プロセスチャンバーにはシリコン基板表面の加熱清浄化及び酸化のための加熱機構、酸素暴露機構が備えられており、また真空排気能力を上げるためのチャンバー内壁表面の特殊加工等が施されている。本来は XPS 専用装置であるため、本研究で REELS 測定を行うために電子銃を取り付けた。取り付けた電子銃は元々 TV ブラウン管用で、エミッターとして採用されていた酸化物陰極をタングステンフィラメントに取り替えたものである[8]。この電子銃用電源を組み上げ、加速電圧に見られたノイズの除去等を行った。本研究での REELS 測定条件(加速エネルギー: ~ 1.4 keV、試料吸収電流: $\sim$ 数 nm)で弾性散乱ピークの半値全幅は ~ 0.6 eV である。X 線源は単色化した Al K α (1486.7 eV)である。REELS-XPS 測定はメインチャンバー(6×10^{-11} Torr)で行い、酸素吸着はプロセスチャンバー(1×10^{-10} Torr)で分子状酸素を室温で最大 1000 L (1 L = 1×10^6 Torr·sec)まで暴露することにより行った。装置の分解能は、パスエネルギーが 5.85 eV で ~ 0.5 eV である。また検出器の取り込み開き角は $\pm 7^\circ$ で行った。

REELS-XPS 測定は、前章同様に測定条件による表面励起の差異を確認するために2つの測定条件に対して行った。図 4-2 にそれぞれの測定条件を示す。図 4-2(a)では検出角が試料表面から 45° となっている。このとき電子線、X 線の入射角はそれぞれ試料表面垂直方向から 9.3° 及び 45° である。(b)では検出角が試料表面から 15° となるよう(a)の条件から X 軸まわりに 30° 回転させ、このときの電子線、X 線の入射角は試料垂直方向より 20.3° 及び 59° である。図 4-2 から測定条件(b)の方が表面励起の効果が大きいと考えられる。



(a)



(b)

FIG. 4-1. Experimental apparatus, modified ULVAC-PHI Model 1600; (a) photograph and (b) schematic illustration of the analysis chamber.

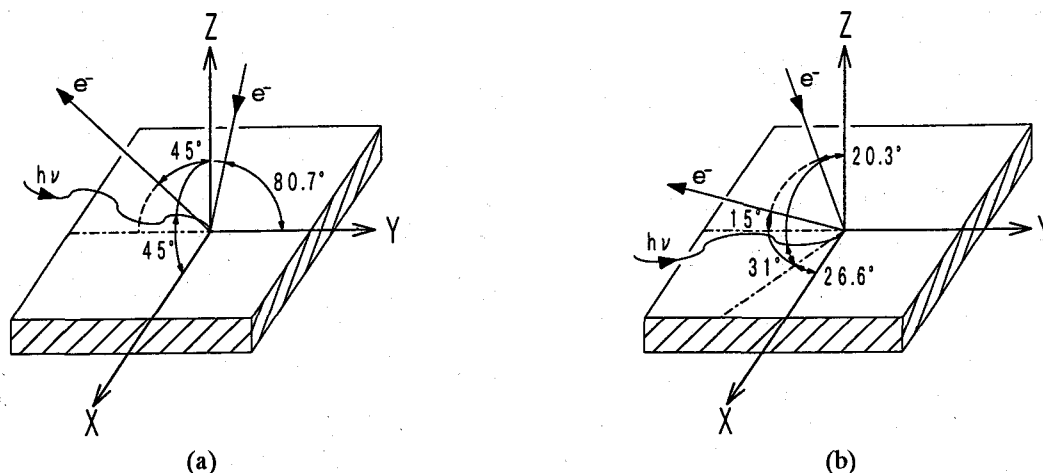


FIG. 4-2. Measurement configuration. (a) The take off angle is 45° from the surface. The incident angles of electrons and X-ray are 9.3° and 45° from the surface normal. (b) The take of angle is 15° from the surface. The electron and X-ray are impinged on the sample surface at the angles of 20.3° and 59° from the surface normal, respectively. The geometry (b) is obtained by a rotation of 30° around X-axis from geometry (a). It is expected that the contribution of surface excitations to the measured spectrum in the configuration (b) is larger than that in (a).

4-3 実験

4-3-1 試料表面のアモルファス化

試料は Si(100) (*p*-type、10~15 Ω cm)であり、前章同様試料のアモルファス化が必要である。前章での実験では 10 keV で Ar^+ イオン照射が行えたが、本実験の装置ではイオンビームの加速エネルギーが最大 5 keV であり、入射角も装置の構成上試料垂直方向から約 40° までしか設定できない。また分析器の取り込み角も前章では $\pm 12^\circ$ であったものが本実験での装置では $\pm 7^\circ$ であるため、十分な厚さのアモルファス層が形成されない場合 XPD の効果[9]が顕著に現れてしまう。そこで 5keV Ar^+ イオン照射によって形成されるアモルファス層の厚さをイオンのモンテカルロシミュレーション[10]により見積もった。計算結果を図 4-3 に示す。図 4-3(a) は入射 Ar^+ イオンの軌道、(b)は標的シリコン原子の軌道である。Al $K\alpha$ 励起による Si 2*p* 光電子(~ 1.3 keV)のシリコン中での IMFP はおよそ 30 Å [11]であるから、図 4-2(a)の検出角 45° の場合で最低約 20 Å 程度のアモルファス層が形成されなければならない。図 4-3(b)から、5keV Ar^+ イオンを試料垂直方向から 40° で照射することにより十分の膜厚を有すアモルファス層が形成されることを確認した。

次に実際に XPD の効果を確認した結果について述べる。図 4-4(a)は単結晶シリコン表面に対して確認した XPD 効果である。検出角は試料表面より 45° であり、方位角を変化させて Si 2*p* ピークの強度を測定した。試料はフッ酸処理により自然酸化膜を除去した Si(100)基板であり、方位角 0° は[011]方位に相当する。強度は全強度の平均値で規格化してある。強度が最大 20%程度変化することが分かる。図 4-4(b)は試料表面に 5 keV Ar^+ イオンビームを試料表面垂直方向より 40° で照射し試料表面をアモルファス化した後に、Si(100)単結晶表面と同様に検出角 45° で測定した各方位角での Si 2*p* ピークの強度である。図 4-4(a)では顕著であった XPD

の効果が図 4-4(b)では見られないことから、試料表面に十分な膜厚を持つアモルファス層が形成されたことを確認し、これ以後試料表面のアモルファス層形成の確認はこの XPD 効果の有無により行った。また試料が単結晶の場合スパッタリングによりスパッタコーンが形成される可能性があるため[12]、スパッタリングを行う際には試料の方位角を変えながらスパッタリングを行った。

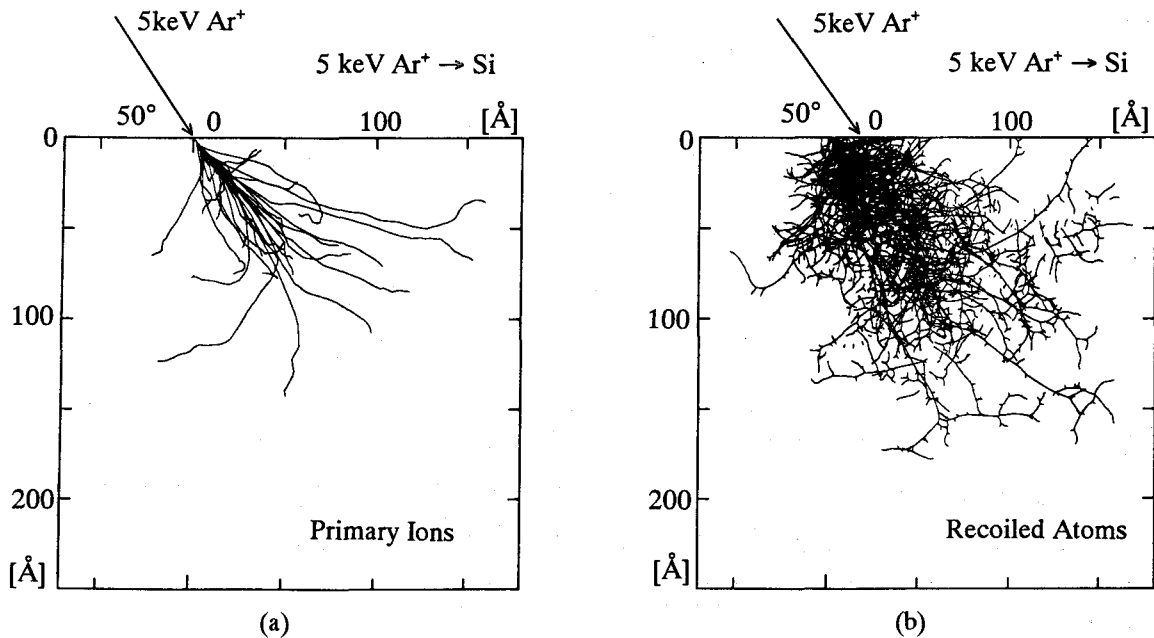


FIG. 4-3. Trajectories of (a) primary ions and (b) recoiled silicon atoms produced by 5 keV Ar⁺ ion bombardment at an incident angle of 40° from the surface normal of the silicon surface.

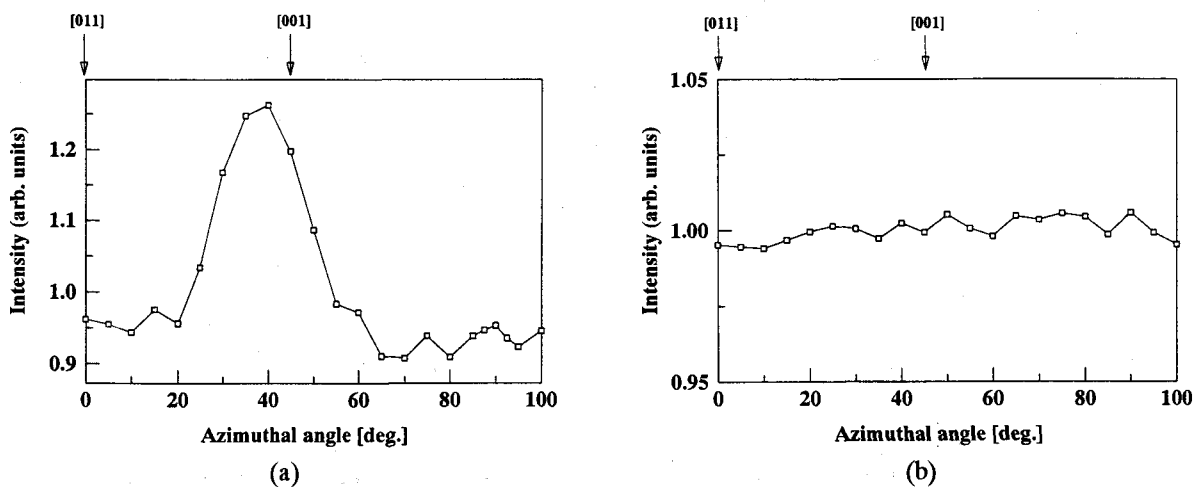


FIG. 4-4. Effect of the XPD (a) for the Si (100) surface after HF treatment and (b) the amorphous silicon surface created by 5 keV Ar⁺ ion bombardment. No XPD effect is observed for the sputtered surface.

4-3-2 REELS- XPS スペクトル測定

試料表面をアモルファス化した後、各酸素暴露量での REELS-XPS スペクトルを測定した。酸素暴露は 0L、0.4L、0.6L、1L、2L、5L、10L、20L、50L、200L、1000L の 11 段階行った。酸素暴露は常にスパッタクリーニングを行った後の清浄表面に対して行った。これは酸素暴露量の誤差を小さくするためである。つまり酸素暴露のために酸素分圧をバリアブルリークバルブの開閉で調整する際、所望の真空度に調整するまでにわずかながら時間がかかり暴露量に対する誤差がでてしまう。そのため暴露を同一表面に対して連続に行っていくと、特に暴露量が少ないときに暴露ごとの誤差が積み重なり正しい暴露量の設定が行えなくなるからである。また一つの暴露段階に対して測定にかかる時間が長いため、ビーム照射により測定の間に表面の状態がわずかも変化する場合、連続的に酸素吸着を行うとその変化が積み重なってしまう。これらの効果を避けるためにスパッタクリーニングと酸素暴露・スペクトル測定を交互に繰り返すことにした。

図 4-5 に各酸素暴露段階での REELS スペクトルを示す[13]。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対するスペクトルであり、強度は 1 つ目のバルクプラズモン損失ピーク(~ 16.4 eV)で規格化してある。また、0L、0.4L、0.6L、1L、2L、5L、10L、20L、50L、200L、1000L に対するスペクトルを図中下から示してある。両測定条件において表面プラズモン損失ピークが酸素吸着に伴い減少していることが分かる。また予想されるとおり、条件(b)で測定した REELS スペクトルの方が(a)に比べ表面プラズモンピークが大きいことが分かる。

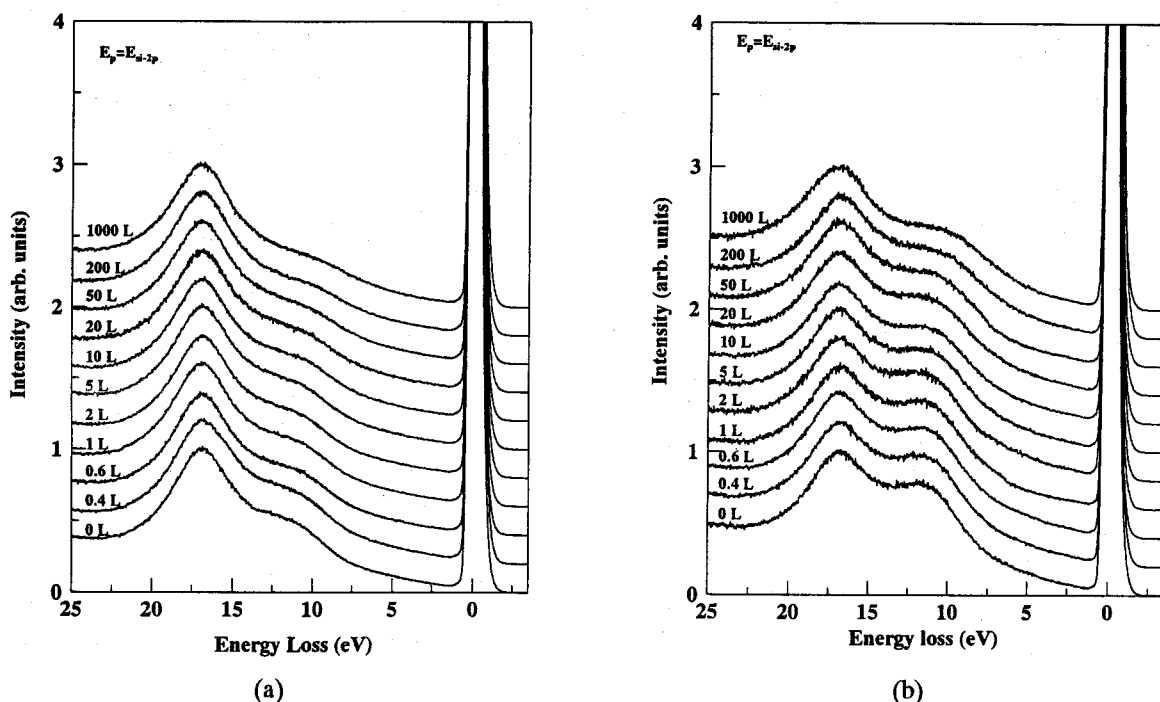


FIG. 4-5. REELS spectra at each stage of the oxygen adsorption measured at the configurations of (a) and (b). Curves represent the REELS spectra at the oxygen exposures of 0L, 0.4L, 0.6L, 1L, 2L, 5L, 10L, 20L, 50L, 200L and 1000L from the bottom, respectively. The intensity is normalized at the first bulk plasmon loss peak (~ 16.4 eV) intensity [13].

図4-6に各酸素暴露段階で測定したSi 2p XPSスペクトルを示す。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対応する。各暴露量でのスペクトルは図中下から0L、0.4L、0.6L、1L、2L、5L、10L、20L、50L、200L、1000Lの順で示してある。また Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} に相当するといわれるエネルギー位置[14-16]も示してある。高酸素暴露に対してSi 2pピークの高結合エネルギー側のテール、いわゆる亜酸化種によるケミカルシフトが少し増加しており、この傾向は(b)においてより顕著となっている。この傾向についてはSi 2p XPS ソース関数のところで詳細に述べる。

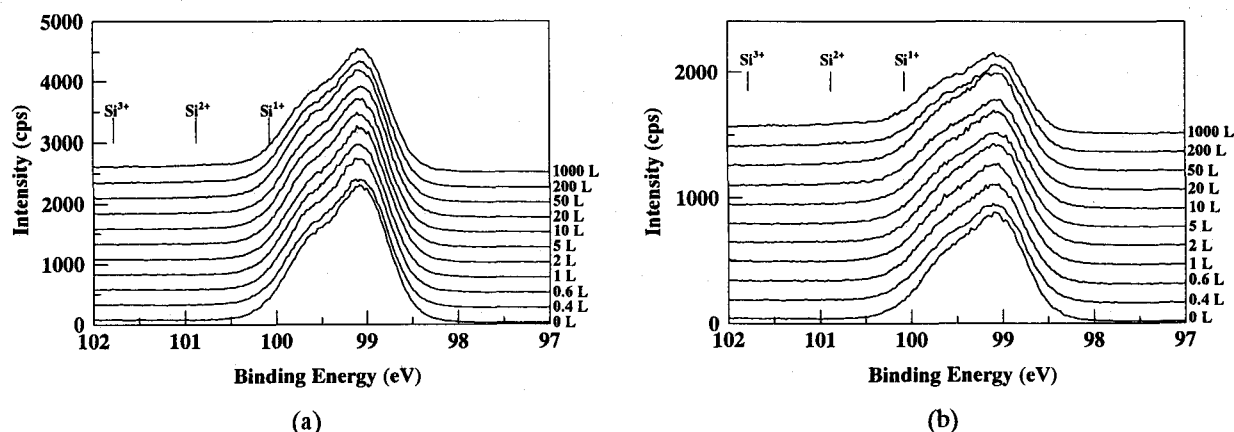


FIG. 4-6. Si 2p XPS spectrum at each stage of the oxygen adsorption. (a) and (b) correspond to the spectra measured at the conditions (a) and (b), respectively. The XPS spectra at the oxygen exposures of 0L, 0.4L, 0.6L, 1L, 2L, 5L, 10L, 20L, 50L, 200L and 1000L are shown from the bottom, respectively.

図4-7はO 1s XPSスペクトルを各酸素吸着段階に対して測定した結果である。(a)、(b)は測定条件(a)、(b)で測定したスペクトルである。また図中下から0L、0.4L、0.6L、1L、2L、5L、10L、20L、50L、200L、1000Lの順で各暴露段階でのスペクトルを示してある。酸素吸着と共に酸素ピークが増加し、またそのピーク位置がシフトしている。このO 1sピークの酸素吸着に伴う振る舞いについては、後ほどO 1s XPS ソース関数のところでSi 2p XPS ソース関数の結果と併せて議論する。酸素ピークの強度としては(a)、(b)の間で差があまり見られない。これは酸素が最表面近傍に存在することを意味する。つまり酸素が存在する領域に比べて光電子の情報深さが十分深いため、検出角によるスペクトル強度の差が殆ど見られないのである。

4-4 実効エネルギー損失関数

図4-8にモンテカルロシミュレーションにより計算した補正因子 α_n を示す[13]。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対する補正因子であり、非弾性散乱断面積を記述するために清浄シリコンに対する光学定数[17]から得られた光学エネルギー損失関数を用いた。ここでも前章の酸素吸着表面同様、表面の酸素により補正因子 α_n はほとんど影響を受けないものとし、酸素吸着表面に対する補正因子には清浄表面に対するものを用いた[4]。これまでの結果から予想されるように、表面に敏感な条件(b)の方が(a)に比べ電子の侵入領域が浅いために、大きい n に対して α_n が早く減衰していることが分かる。

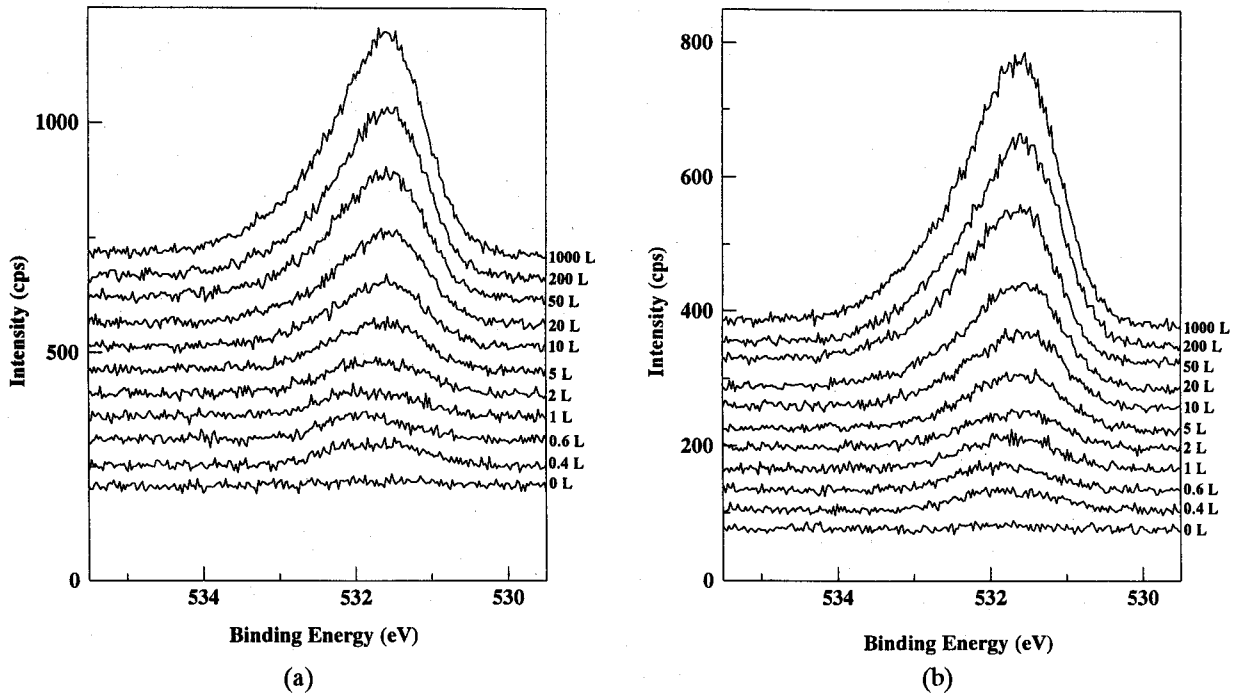


FIG. 4-7. O 1s XPS spectrum measured at each stage of the oxygen adsorption. (a) and (b) represent the spectra measured at the geometries (a) and (b), respectively. Curves from the bottom represent the O 1s XPS spectra at the oxygen exposures of 0L, 0.4L, 0.6L, 1L, 2L, 5L, 10L, 20L, 50L, 200L and 1000L, respectively.

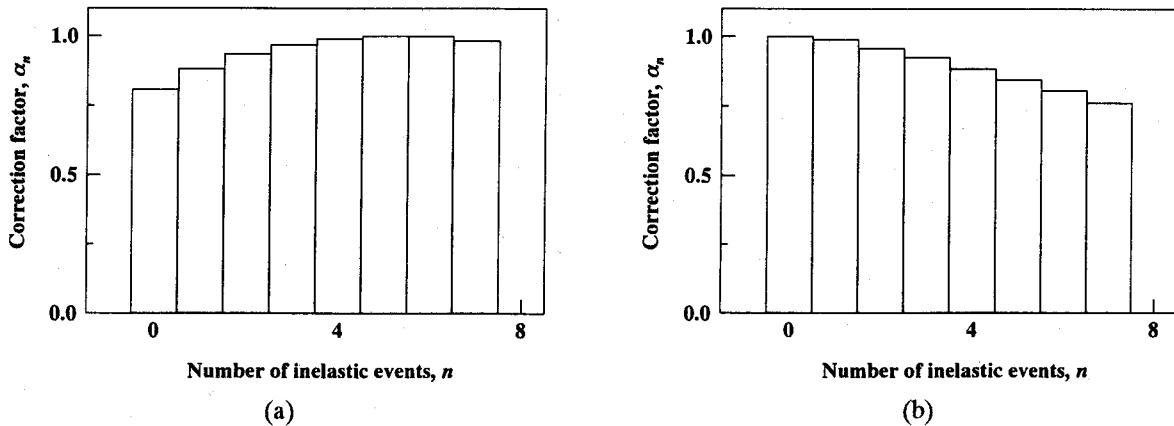


FIG. 4-8. Correction factor, α_n , obtained from the MC simulation. (a) and (b) correspond to the correction factors for measurement geometries (a) and (b), respectively. The value is normalized to the maximum value [13].

次に図 4-5 の REELS スペクトル、図 4-8 の補正因子を用いて式(1-10)、(2-44)、(2-60)より実効エネルギー損失関数を導出した。ここで IMFP として $\sim 30 \text{ \AA}$ [11]を用いた。図 4-9 に REELS 解析により得られた実効エネルギー損失関数を示す[13]。(a)、(b)はそれぞれ測定条件 (a)、(b)に対するものである。図中下から順に 0L、0.4L、0.6L、1L、2L、5L、10L、20L、50L、200L、1000L での実効エネルギー損失関数を示している。酸素吸着に伴う表面プラズモン損失ピークの減少及び、(a)より(b)の方が表面プラスモン損失の寄与が大きいという REELS ス

ペクトルにも見られた傾向がここではよりはっきり見られる。

これに加え、酸素暴露に伴う表面プラズモンピークの低エネルギー損失側への顕著なシフトが見られる。前章で述べたように酸素吸着 Si(111)表面の場合、 ~ 100 eV の電子を用いた二階微分モードの REELS スペクトルにおいて酸素吸着に伴う表面プラズモン損失ピークの分離とシフトが報告されている[18,19]。また本研究においても ~ 1 keV の電子を用いた REELS 解析からその傾向が確認された[4]。Ibach と Rowe は表面酸素に起因する遷移をシリコンのエネルギー損失関数に加えることによりこの減少を説明した[18]。本研究では、この表面プラズモン損失ピークのシフト及び減少を、他の機構を考慮することにより理論的に説明することを次節にて試みている。

表面プラズモン損失ピークの特徴的なシフトに対し、バルクプラズモン損失ピークはそのピーク位置が全く変化していない。また実効エネルギー損失関数に見られる他の特徴として表面プラズモンピークのシフト量は両測定条件で全く同じであることが分かる。IMFP の値 ~ 30 Å [11]を用いてそれぞれの REELS 測定条件における電子の有効的な侵入深さを見積もると、(a)、(b)それぞれ ~ 12.4 Å 及び ~ 6.1 Å である。もし吸着した酸素が試料内部数Åまで存在するなら、本研究の測定条件であれば表面及びバルクプラズモン励起が共に影響を受け、 SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) に対して見られるように[5]酸素吸着に伴うバルクプラズモン損失のピーク位置が変化するはずである。また SiO_x に対する正確な光学定数が得られていないものの、実際には光学特性が x に大きく依存する[7]。以上から考えて、本実験の暴露量内では酸素は表面極近傍に存在し、表面に局在したモードである表面プラズモン励起にのみ影響を与えたと考えられる。当然のことながら、バルクモードも表面近傍に存在する。しかしながら表面近傍では表面プラズモンが局在しており、表面及びバルクプラズモン励起の直交性[20]のために表面近傍ではバルクモードの励起確率は非常に小さいことを述べておく(次章参照)。

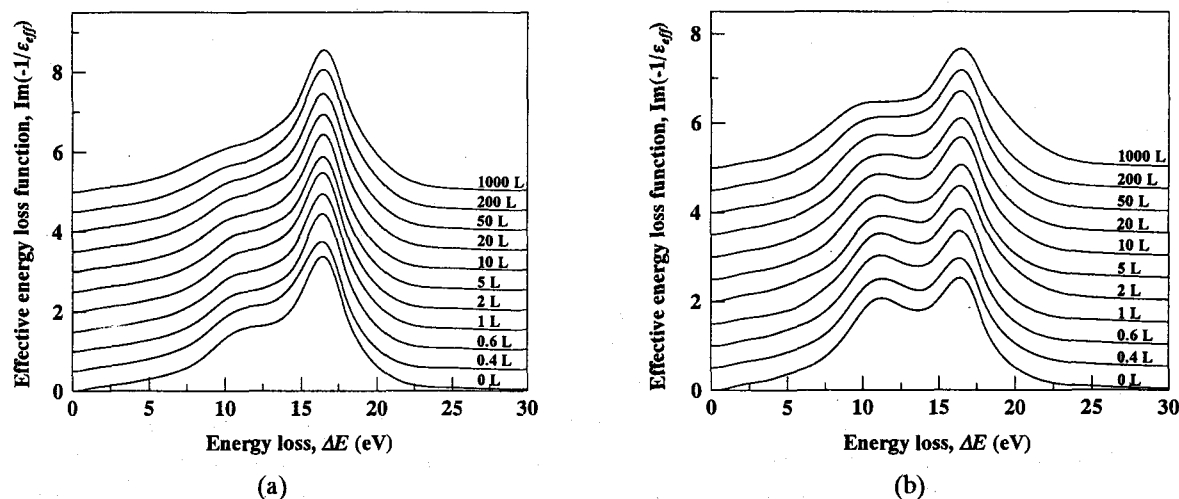


FIG. 4-9. Effective energy loss function for the amorphous silicon surface at each oxygen exposure. (a) and (b) represent the effective energy loss functions for the experimental geometries (a) and (b), respectively. The effective energy loss functions at the oxygen exposures of 0L, 0.4L, 0.6L, 1L, 2L, 5L, 10L, 20L, 50L, 200L and 1000L are shown from the bottom, respectively [13].

4-5 酸素吸着に伴う表面プラズモン損失ピークの振る舞いの理論的考察

ここでは、図 4-9 に見られた酸素吸着にともなう表面プラズモン損失ピークの振る舞いの理論的考察を行うために、Hydrodynamic (HD)モデル[20-22]を用いてエネルギー損失分布を計算する。本節では、原子単位系 ($e=m=\hbar=1$) を用いる。

計算を行うために、シリコン表面に吸着した酸素は電子親和力が大きいためにシリコン表面の価電子帯の電子を引き寄せ、その結果シリコン表面の価電子帯の電子密度が減少すると仮定した。この仮定をモデル化するためにダブルステップモデル[21]を採用した。ダブルステップモデルでは静的電子密度(自由電子密度)が真空中の零からバルクの値まで、バルク内とは異なる値を持った表面層(selvage)を介して変化するとする。このダブルステップモデルは、実験において Al、Na、K などの自由電子ライクな金属において見られる、運動量移行が小さいときの表面プラズモンの負の分散関係[23,24]を説明できるモデルである[21]。本来 HD モデルは自由電子金属に対するモデルであるものの、ここで対象となるシリコンは半導体でありその価電子帯の電子は完全な自由電子ではない。しかしながら、プラズモン励起という観点から見ればその損失ピークは自由電子金属に近い単一ピークでほぼ表されることから、本モデルにより定性的に表面プラズモン損失ピークの酸素吸着による振る舞いを説明できると考えられる。

HD 電子ガスは $z \geq 0$ の領域を満たしその表面が $z=0$ に位置し、厚さ b の表面層が $0 < z < b$ に存在するとする。これを図 4-10 に示す。今後、この 3 つに分けられた真空・表面層・バルク領域をそれぞれ 0、1、2 で表す。モデルを簡単にし、さらに表面プラズモンの振る舞いを強調するために、ここでは電子は一定の速さ v で試料表面から鏡面反射される軌道をとるとする。すなわち、電子は $z=-\infty$ から Z 軸に沿って試料表面に近づき表面($z=0$)で時刻 $t=0$ に鏡面反射し、その後再び真空中を Z 軸に沿って $z=-\infty$ まで走るという軌道を考える。

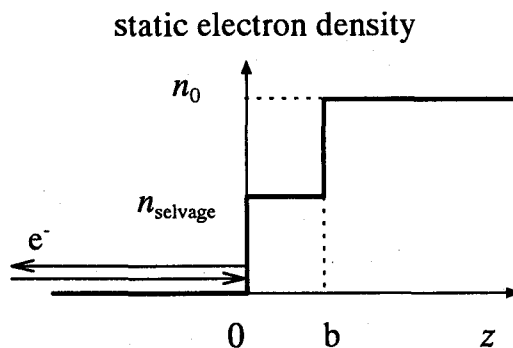


FIG. 4-10. Schematic illustration of the double step configuration in the HD model. The solid has a surface layer of which thickness is b . The static electron density changes from zero in vacuum to the value in the bulk, n_0 , through the surface layer of which the static electron density, n_{selvage} , is different from the bulk value. The electron trajectory is chosen to be a specular reflection trajectory in the normal direction, i.e., an electron approaches from $-\infty$ in the vacuum along Z axis, is specularly reflected at the surface ($z=0$) and leaves for $-\infty$ in vacuum along Z axis.

HD モデルにおける外乱電子によって摂動を受ける電子密度およびスカラーポテンシャルは式(2-55)及び(2-56)で与えられる。ここで電子の軌道は

$$\rho^{\text{ext}}(r, t) = -[\delta(x)\delta(y)\delta(z-vt)\Theta(-t) + \delta(x)\delta(y)\delta(z+vt)\Theta(t)] \quad (4-1)$$

で与えられる。この外乱電子の電荷密度を用いて各領域に対する HD 電子ガスの電子密度及びスカラーポテンシャルを(2-55)及び(2-56)式を解いて求める。これらの電子密度及びスカラーポテンシャルにおいて7個のパラメータが現れる。これらを決定する境界条件としては2-3-2で述べた3つを HD 電子ガスの界面($z=b$)にも適用し、更に HD 電子密度が領域1、2の界面で連続という条件を加えることによって得られる。得られたスカラーポテンシャルの内、今真空中を走る電子のエネルギー損失を計算するために必要な領域1に対するものから誘起スカラーポテンシャルを求めエネルギー損失を計算する。エネルギー損失分布 $dW/d\omega$ は(2-46)から得られる阻止能を用いて

$$\begin{aligned} W &= \int ds \frac{dW}{ds} \Big|_{r=v_i} \\ &= \int_0^\infty d\omega \frac{dW}{d\omega} \end{aligned} \quad (4-2)$$

という関係から得られる。ここで式(4-2)から得られるエネルギー分布に含まれる運動量移行に関する積分の上限は集団励起の効果を強調するために

$$\kappa_c = \omega_p / v_F \quad (4-3)$$

とした[25, 26]。ここでは v_F はフェルミ速度である。また静的電子密度の変化は領域 i の一電子半径パラメータ $r_{s,i}$ により考慮に入れられる。この半径パラメータ $r_{s,i}$ は領域 i のバルクプラズモンのエネルギー $\omega_{p,i}$ と次式のような関係がある。

$$\omega_{p,i}^2 = 3 / r_{s,i}^3 \quad (4-4)$$

ここでは、電子は一定の速さ $v=10$ a.u. (1331 eV) で運動しているとする。(2-55)第2式に見られる HD speed, β , 及びダンピング定数, δ , はバルクシリコンに対する値 $\beta=0.741$ a.u. 及び $\delta=0.15$ a.u. とし、領域2の電子に対する半径パラメータ $r_{s,2}$ にはバルクシリコンの値 $r_{s,2}=2.005$ a.u. を用いた。表面層の厚さ b は Si(100) 表面の面間隔 $b=2.57$ a.u. (1.36 Å) を仮定し、この表面層の静的電子密度は n_0 から $0.1n_0$ まで変化させた。ここで n_0 にはバルクシリコンの価電子帯の電子密度を用いた。

図 4-11 に上述のパラメータにより得られたエネルギー損失分布を示す[13]。 $\omega=0.46$ a.u. (~ 12.5 eV) の表面プラズモン損失ピークが、静的電子密度の減少と共に減少及び低運動エネルギー側へのシフトを示していることが分かる。これは実効エネルギー損失関数に見られた表面プラズモン損失ピークの振る舞いが、ここで仮定した電荷密度の現象を取り入れたモデルにより定性的に説明できたことを示している。ここで図 4-11 に見られる減少が実効エネルギー損失関数に見られた減少に比べ小さいことも述べておく。これは実際の系では電子が非常に複雑な軌道をとるにも関わらず、ここでは簡単な鏡面反射軌道を用いたモデル計算を行っていることが1つの理由として挙げられる。

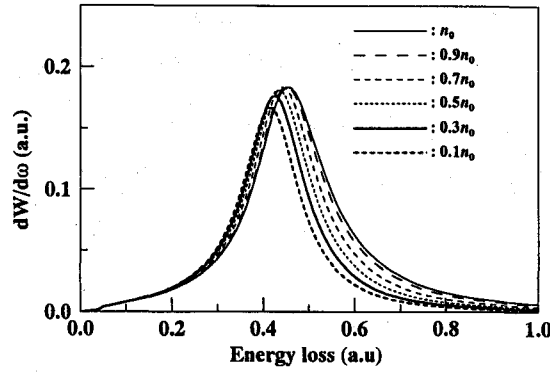


FIG. 4-11. The energy loss distributions for the specularly reflected electron calculated in the scheme of the HD model. The double step structure is employed, in which the thickness of the surface layer, b , is 2.57 a.u. (1.36 Å). The static electron density in the surface layer is varied as labeled in the figure. n_0 is the electron density of the valence band of the bulk silicon. The electron velocity, v , is 10 a.u. (1331 eV). The HD speed, β , is 0.741 a.u. and the damping constant, δ , is 0.15 a.u. The radius parameter for the deep inside the bulk, $r_{s,2}$, is 2.005 a.u. [13].

比較のために $b=3.86$ a.u. (1.36×1.5 Å) 及び 4.14 a.u. (1.36×2 Å) の場合のエネルギー損失分布をそれぞれ図 4-12(a)、(b) に示す [13]。ここで b 以外のパラメータは図 4-11 に同じである。図 4-12 は表面プラズモンピークの振る舞いが表面層の静的電荷密度とその厚さに大きく依存することを示している。これに加え、図 4-12(b) では $0.1 n_0$ に対する表面プラズモン損失ピークが 2 連ピークを示していることが分かる。これは Si(111) に見られた酸素吸着に伴う表面プラズモンピークの分離及びシフト [4,18,19] が、表面近傍の電子密度の詳細な研究により説明できる可能性を示唆している。

以上の結果は、REELS スペクトルに見られるプラズモンピークのシフトが、現在シリコンデバイス技術において重要な要素である、極薄酸化膜の表面領域の電子密度の研究に有用であることを示唆している。

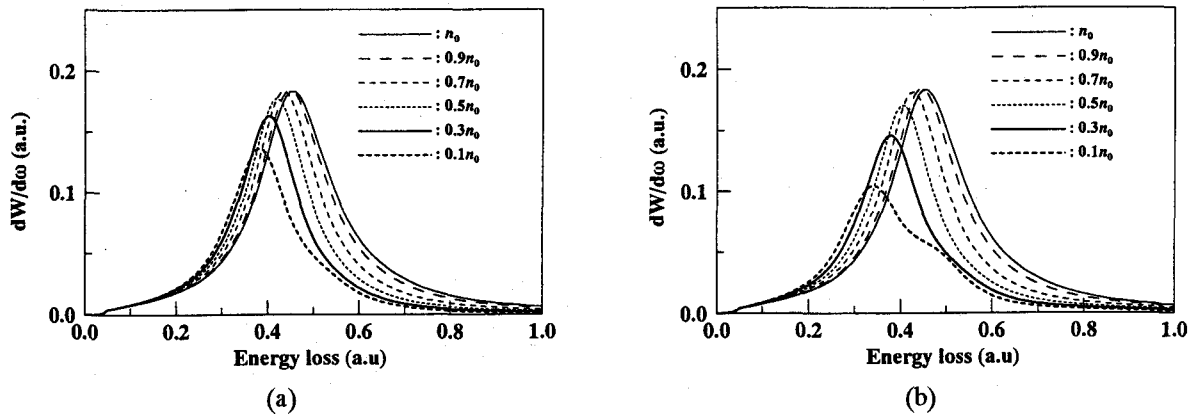


FIG. 4-12. The energy loss distributions for parameters the same as for FIG. 4-11 except for (a) $b=3.86$ a.u. (1.36×1.5 Å) and (b) $b=4.14$ a.u. (1.36×2 Å) [13].

4-6 XPS ソース関数

図 4-9 に示した実効エネルギー損失関数を用いて Si 2*p* XPS スペクトルのバックグラウンド除去を行い決定した Si 2*p* XPS ソース関数を図 4-13 に示す。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対するソース関数である。~99.1 eV に見られる Si 2*p* の Si⁰⁺のピーク高さが酸素吸着に伴いおおよそ減少しているのが分かる。しかしながら中には減少していないものも見られる。これは酸素暴露を同一表面に対して連続的に行わず、表面を暴露毎にスパッタしたために生じる表面状態の差が原因と考えられる。図 4-14 にその一例を示す。■、▲、●はそれぞれ同一表面に連続的に酸素吸着を行って測定した Si 2*p* 及び O 1*s* XPS スペクトルから、直線近似によりバックグラウンドを除去し面積を求めた結果である。検出角は試料表面より 45°であり、(a)、(b)はそれぞれ Si 2*p* 及び O 1*s* ピークに対する面積である。ここでは測定に時間をかけないために測定点を粗く取って行った。図 4-14 から分かるように、各測定ごとでは酸素暴露に伴う Si 2*p* の減少及び O 1*s* の増加が見られるものの、異なる測定間ではそのばらつきが大きいことが分かる。特に Si 2*p* ピークの場合、連続的に暴露したとしても強度の減少は暴露量 50 L においてもわずか数%程度と非常に少ないため、より表面状態のわずかな差がピーク強度に現れたと考えられる。

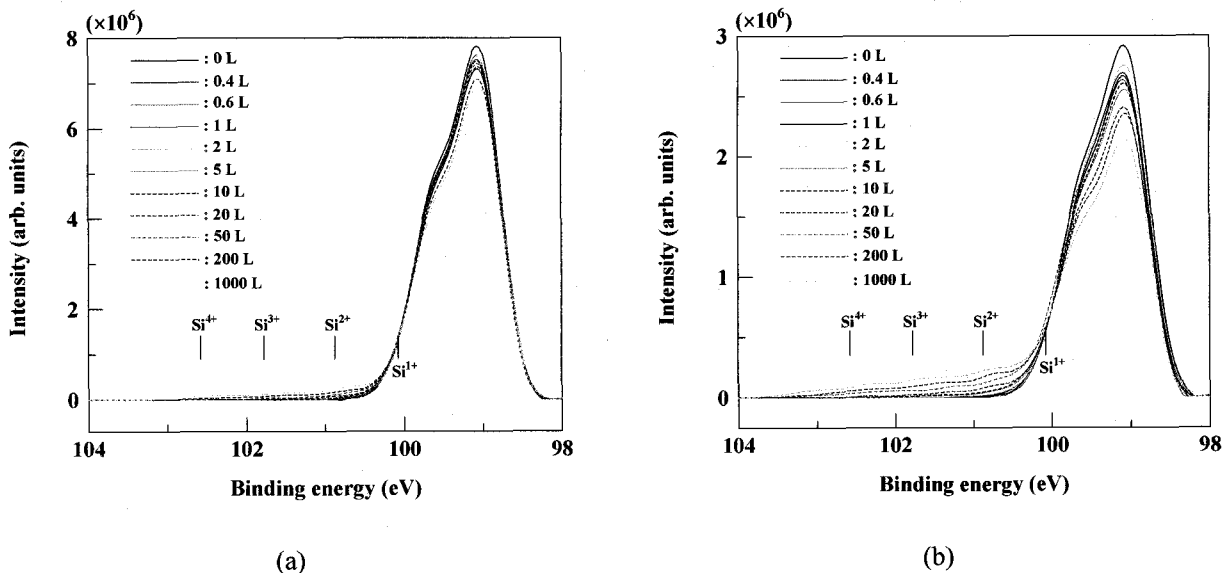


FIG. 4-13. Si 2*p* XPS source functions at each stage of oxygen exposure for the measurement conditions (a) and (b). The source functions at the oxygen exposures of 0L, 0.4L, 0.6L, 1L, 2L, 5L, 10L, 20L, 50L, 200L and 1000L are shown from the bottom, respectively.

Si 2*p* XPS スペクトルでは、Si⁰⁺、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si⁴⁺という Si、Si₂O、SiO、Si₂O₃、SiO₂ に対応する 5 つのピークに分離される[14-16]。しかしながら、図 4-13 に示す亜酸化種によるテールをこれらのピークで正確に分離するには、それぞれのピークの位置・半値幅で各ピークの寄与が大きく左右されるため、ここではピーク分離は行わなかった。メインピークについては、条件(a)と(b)のピーク高さの比は強度の余弦則から得られる~2.73 (=cos45°/cos15°)におおよそ一致するが、テールの部分の酸化にともなう変化及び強度は両測定条件でほぼ同じ

である。これは酸素が試料表面近傍のみに存在していることを意味する。またテールの部分を詳しく見ると、次のことが分かる。

- ① 5 L 程度から Si^{2+} といわれる部分のテールが顕著になる。
- ② 50 L あたりから Si^{4+} のピークが現れる。

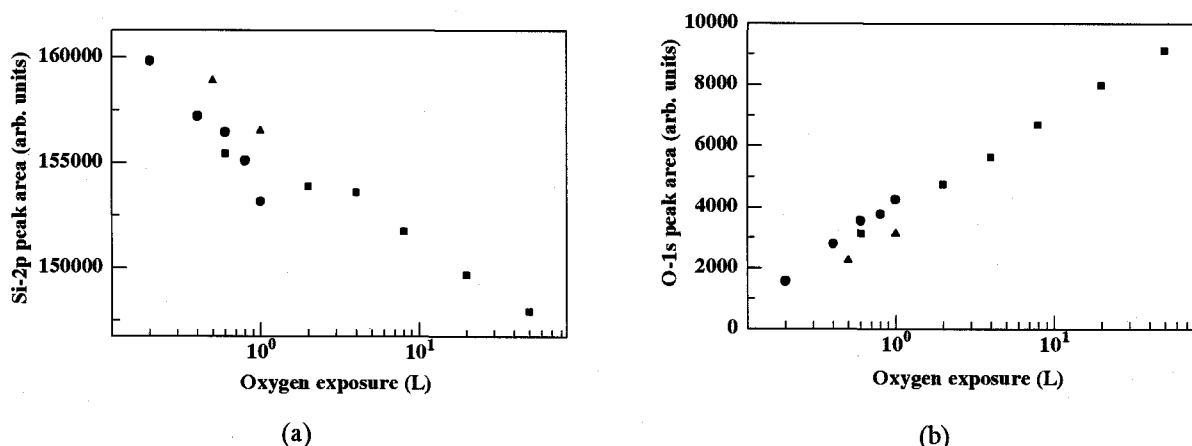


FIG. 4-14. Peak area of (a) Si 2p and (b) O 1s peaks at each stage of oxygen exposure. Each set of data (■, ▲ and ●) was measured for the surface where the oxygen exposure was sequentially performed without sputter cleaning.

次に O 1s XPS ソース関数を決定する。O 1s 光電子はシリコン最表面近傍に存在する酸素から発生するため、光電子の大部分は散乱を経験しないで検出される。実際、数 100 L 暴露後の O 1s スペクトルにおいても損失構造は見られなかった。そのため O 1s に対する実効エネルギー損失関数の導出は行わず、シリコンの最表面に存在する酸素から O 1s 光電子が発生するとしてシリコンの光学エネルギー損失関数を用いて O 1s XPS スペクトルの応答関数をモンテカルロシミュレーションにより計算し、この応答関数と O 1s XPS スペクトルとのデコンボリューションにより O 1s XPS ソース関数を決定した。

図 4-15 はバックグラウンド除去により得られた O 1s XPS ソース関数である。(a)、(b)はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対するソース関数である。測定スペクトルに見られた酸素吸着に伴うピークシフトが見られる。このシフトは、

- ① 低暴露量 (~10 L)では低結合エネルギーの方へシフトし、
- ② それ以上では高結合エネルギー側へわずかにシフトする、

という特徴を持つ。これは酸素吸着の進行に伴い酸素がその結合状態を変化させていることを示す。また測定条件(a)、(b)間にシフト量の差は見られない。O 1s 光電子の IMFP を ~23 Å [27]とすると検出角が 15°の場合その脱出深さは ~6 Å である。このことから考えて測定条件間で差異が見られないのは、これまでの実効エネルギー損失関数、Si 2p XPS ソース関数についての議論から推測されるように、酸素の殆どがシリコンの最表面近傍に存在していることを意味する。

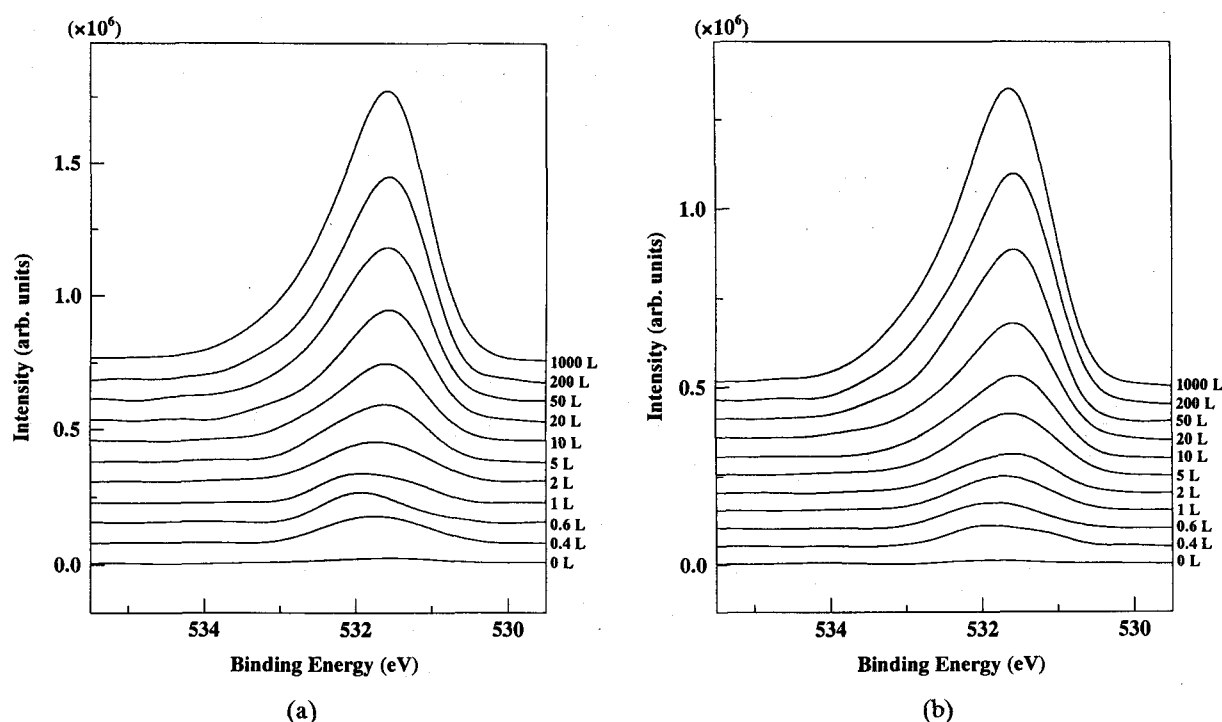


FIG. 4-15. O 1s XPS source functions for experimental geometries (a) and (b) at each stage of oxygen exposure. Curves represent the source functions at each stage of the oxygen exposure of 0L, 0.4L, 0.6L, 1L, 2L, 5L, 10L, 20L, 50L, 200L and 1000L from the bottom, respectively.

また、Si(100)酸素吸着表面に対してもこのような酸素吸着に伴う O 1s ピークのシフトが数多く報告されている[28]。そこでは暴露量の増加に伴い常に高結合エネルギー側へのシフトが観測されており、今回アモルファスに対して得られた結果と酸素吸着初期の段階で差異が見られる。酸素吸着 Si(100)表面の O 1s ピークについては、およそ 532 eV 及びその ~ 1.5 eV 高結合エネルギーにある 2 つのピークに分離される[28-30]。この O 1s ピークの振る舞いについては、Si(111)酸素吸着表面においても全く同様の結果が得られている[31]。バックグラウンド除去により得られた O 1s XPS ソース関数に対しても、Si 2p 同様ピーク分離の曖昧さのために分離は行っていないものの、酸素吸着初期におけるピークはこれら 2 つのピークで分離できないことが分かる。また、Si(111)表面をスパッタリングによりアモルファス化した場合、O 1s ピークが図 4-15 に示すような非対称なピークではなくほぼ左右対称になるという報告もあり[32]、本結果と一致しない。

図 4-16 は図 4-13 及び図 4-15 に示した Si 2p 及び O 1s ソース関数から求めた O 1s の Si 2p に対するピーク面積比である。▲、■はそれぞれ測定条件(a)、(b)に対する面積比を表している。これらの 2 つのカーブは共に 2~5 L を境にして 2 つの直線に分けられるという同じ傾向を示しており、上で述べたように吸着酸素がほぼ試料表面近傍に存在することを意味している。

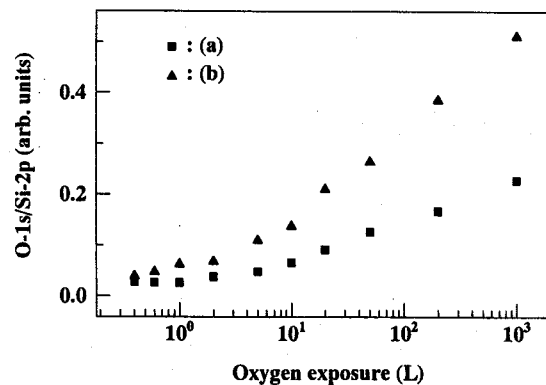


FIG. 4-16. Ratio of O 1s peak area to that of Si 2p at each stage of oxygen exposure. ■ and ▲ shows the ratio for the experimental geometries (a) and (b), respectively.

ここで Si 2p 及び O 1s XPS ソース関数の傾向についてもう一度見てみる。Si 2p においておよそ 5 L あたりから Si^{2+} が現れ始めた。これはちょうど図 4-16 の曲線の傾きが大きくなる暴露量に相当する。また O 1s ピークにおいてはこのあたりで低結合エネルギー側へのシフトが止まる。また Si 2p ソース関数において Si^{4+} が現れ始める 50 L あたりから O 1s ピークの高結合エネルギー側へのシフトが顕著になってくる。Si(100)表面の場合、 ~ 532 eV 及びその ~ 1.5 eV 高結合エネルギー側にあるピークはそれぞれ Si-O-Si(ブリッジサイト)及び Si-O(オントップサイト)によるとされる[28]。図 4-15 を見ると Si(100)表面オントップサイトへの吸着といわれるピークが顕著になるのは 50L 程度からである。

これから酸素吸着過程を考察する。分子状酸素はシリコン表面に吸着し、前駆体 O_2 を形成した後解離吸着するといわれている[33]。つまり O_2 の電気陰性度が大きいために容易にシリコン原子からの電子移行が起こり、酸素原子に解離しやすい状態になる。このことから、酸素吸着初期 (<2 L)における酸素ピークの振る舞いは表面へ吸着した酸素分子の前駆体、解離吸着した酸素原子などの寄与であろう。この際解離吸着した酸素が最表面にあるのか、あるいは Si(100)で見られるバックボンドへの酸化のように内部へ入り込んでいるのかは推定できないものの、O 1s ソース関数のピーク位置が 531 eV に近いことから、解離した酸素は Si-O-Si 結合を形成している可能性が高い。その後表面近傍にある程度 Si^{4+} が形成されると(~ 2 L)急激に酸素の吸着が早くなる。Si(100) 2×1 表面ではテラスにある C 欠陥、すなわちダイマール列の片側のシリコン原子が欠損した部分への酸素吸着が起こりやすいことが報告されている[34]。アモルファス表面は表面全体が欠陥の集合と考えられる。このことから、初期ではランダムに酸素が吸着し、その後一度酸素が吸着した部分への吸着が起こりやすくなる[35]と考えられる。2 L 以上では ~ 532 eV 近傍にみられるピークが顕著に増加し始め大部分を占めるようになる。これは Si(100)及び Si(111)表面においてブリッジサイト(Si-O-Si)にある酸素のピークといわれる。このことからこのピークは表面で Si-O-Si を形成している、あるいは内部へ入り込んだ酸素が Si-O-Si を形成していると推測できる。その後 50 L 当たりで Si^{4+} が現れ始める。 Si^{3+} あるいは Si^{4+} が表面第 1 層目に形成されるためには、最表面及び内部共に酸素が存在しなければならない。これと同時に Si(100)における最表面の Si-O に相当するといわれる

~(532+1.5) eV 当たりのピークが顕著になり始め、これが Si^{3+} あるいは Si^{4+} の形成に寄与していると考えられる。

本研究の試料はアモルファスであり加熱清浄 Si(100)表面のように平坦ではなく、また結晶構造も持たず非常に荒れた表面を有す。これに対してここで述べたモデルは主に Si(100)表面に対して得られている結果をもとに推測したものであり、実際にはアモルファスシリコン表面と Si(100)では得られる結果が異なる可能性がある。事実、原子レベルで平坦な Si(100)表面では数百 L 程度の室温での酸素暴露で酸素ピークの増加はほぼ飽和し、また Si^{4+} に相当するピーク見られないという報告もなされている[36,37]。しかしながら、Si(100)において、わずかな数 nm 程度のラフネスが存在する表面では、原子レベルで平坦な表面に比べ吸着酸素量が大きく増加することも確かめられている[37]。これらの場合でも O 1s 酸素ピークの振る舞いについては、低暴露量での振る舞いを除くと今回のアモルファスと同様の結果が得られている[36]。今後、今回のアモルファスに対して得られた知見をもとに Si(100)表面に対し同様の測定を行い、その結果と比較・議論をより詳細に行うことは非常に興味深く、また新たな知見が得られると期待される。

4-7 結言

本章では、extended Landau theory をもとにした REELS-XPS スペクトル解析法を酸素吸着アモルファスシリコン表面に対して応用した結果について述べた。実効エネルギー損失関数においては酸素吸着に伴う表面プラズモン損失ピークの減少及び低エネルギー損失側へのシフトが見られた。この振る舞いについて、HD モデルを用いて解釈を試み定性的に説明することに成功した。XPS ソース関数においては酸素吸着量と Si 2p 及び O 1s ピークの間に相関が見られ、それらをもとに酸素吸着モデルを提案した。

本章で表面プラズモン損失ピークの振る舞いを説明するために用いたモデル計算は系を非常に単純化したものであり、実際の系で起きている現象をより詳細に理解するためには、次のような点を考慮に入れなければならないと考えられる。

- (i) 電荷密度に関して、実際の系での電荷密度は図 4-10 に示したように不連続ではなく、jellium モデルに基づく計算結果[36]に見られるように連続的に変化すると考えられる。また、本章でのモデル計算では表面に存在する酸素は考慮に入れておらず、シリコンの価電子帯の電子密度の減少のみを考慮してモデル化している。これらを考慮に入れるには、例えば密度汎関数論などを用いた電荷密度計算によって得られる結果をもとにモデル化し、エネルギー損失を計算する必要がある。
- (ii) 電子の軌道に関しては、表面プラズモンの振る舞いを強調するために鏡面反射軌道を採用したが、実際の系では電子は非常に複雑な軌道をとる。特にここでは表面プラズモンピークの振る舞いのみを強調したが、実験での信号電子の軌道が固体内部にも存在することから考えると、表面層でのバルクプラズモン励起、あるいは界面プラズモン励起の効果も考慮に入れる必要がある。このためには次章で述べる表面励起も取り入れたモンテカルロシミュレーションコードを開発し、さらにバルクと異なる電子密度をもつ表面

層の誘電関数を考慮に入れた計算が行えるコードの開発が有効である。

(iii) 上述のような理論的取り扱いの改良と併せて、実験的にプラズモンピークの酸素吸着、あるいは酸化に伴う振る舞いをより詳細に測定することも必要である。例えば、本研究では電子の検出角として試料表面より 45° 及び 15° を採用したが、さらに検出角を小さくし表面により敏感な測定を行うことにより表面の極薄の酸化層のみを測定することができれば、本研究で得られた知見に加えて新たなピークの振る舞いが観測されると予想される。その解析を通して、本研究で明らかとなった知見をもとにより詳細な議論が行えると考えられる。

XPS ソース関数をもとにしたアモルファスシリコン表面への酸素吸着モデルについては、Si(100) 表面について提案されているモデルをもとにして解釈を行った。しかしながら、ここでは XPS の結果のみに基づく議論を行っており、より詳細な議論を行うためには他の分析法から得られる結果と併せて解釈する必要がある。例えば、イオン散乱分光法 (ISS: ion scattering spectroscopy) 測定による最表面の組成の決定、オージェ電子分光法 (AES: Auger electron spectroscopy) における高エネルギー及び低エネルギーオージェ電子を用いた深さ方向組成分布の測定、あるいは走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscopy) によるその場観察、表面領域の断面 TEM (XTEM) 観察等が必要である。

アモルファス表面は欠陥の集合と考えられる。このことから本研究で得られた知見は、Si(100) 表面酸化の表面の欠陥密度依存性を理解する手がかりとなり、このシリコン表面酸化過程の欠陥密度依存性からシリコン表面の酸化機構に関する知見が得られると考えられる。また、通常基板上に形成される酸化膜がアモルファスであることから、本研究で得られたアモルファスシリコン表面に対する知見が酸化膜成長機構を理解する上での手がかりになると考えられる。

本章では酸素吸着にともなう表面プラズモンの振る舞いについて HD モデルを用いて説明することを試みた。表面電子分光法における表面励起の理論的取り扱いにおいて採用されるモデルには、ここで用いた HD モデル以外に LD モデル及び SR モデルがある (第2章参照)。表面励起を理論的に理解するためにはまずそれらのモデル間の差異を議論する必要がある。しかしながらそのような議論を詳細に行った研究はこれまであまりみられない。そこで次章では、従来よく用いられるモデルを用いて、モデル間でのエネルギー損失の差異について議論した結果について述べる。

参考文献

- [1] E. Landemark, C. J. Karlsson, Y.-C. Chao and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1588 (1992).
- [2] H. Ikeda, K. Hotta, S. Furuta, S. Zaima and Y. Yasuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1069 (1996).
- [3] T. Nagatomi, Z.-J. Ding and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **359**, 163 (1996).
- [4] T. Nagatomi, T. Kawano and R. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **83**, 8016 (1998).
- [5] F. G. Bell and L. Ley, *Phys. Rev. B* **37**, 8383 (1988).
- [6] K. Takahashi, H. Nohira and T. Hattori, 29a-PB-16, in *Extended Abstracts of The 45th Spring Meeting, 1998, of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies*, pp860 (*in Japanese*).
- [7] H. R. Philipp, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic, New York, 1985).
- [8] C. Li, Ph.D. Thesis, Osaka Univ. (1994).
- [9] D. F. Mitchell, K. B. Clark, J. A. Bardwell, W. N. Lennard, G. R. Massoumi and I. V. Mitchell, *Surf. Interface Anal.* **21**, 44 (1994).
- [10] H.-I. Lee, R. Shimizu, M. Inoue, K. Kajiwara and S. Hofmann, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2271 (1996).
- [11] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **11**, 577 (1988).
- [12] R. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 228 (1974).
- [13] T. Nagatomi, R. Shimizu and R. H. Ritchie, *J. Appl. Phys.* (*to be submitted*).
- [14] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Tech. A* **1**, 640 (1983).
- [15] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **28**, 3651 (1983).
- [16] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 93 (1984).
- [17] D. F. Edwards, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic, New York, 1985).
- [18] H. Ibach and J. E. Rowe, *Phys. Rev. B* **9**, 1951 (1974).
- [19] J. E. Rowe, H. Ibach and H. Froitzheim, *Surf. Sci.* **48**, 44 (1975).
- [20] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
- [21] A. D. Boardman, in *Electronic Surface Modes*, Ed. A. D. Boardman, (Wiley, New York, 1982) pp1-76.
- [22] G. Barton, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 963 (1979).
- [23] K. D. Tsuei, E. W. Plummer and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2556 (1989).
- [24] K. D. Tsuei, E. W. Plummer, A. Liebsch, K. Kempa and P. Bakshi, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 44 (1990).
- [25] R. Núñez, P. M. Echenique and R. H. Ritchie, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 4229 (1980).
- [26] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, (Academic, New York, 1972) pp215-218.
- [27] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 911 (1991).
- [28] T. Rusyanto, M. Ikeda and M. Nagashima, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* **18**, 85 (1997) (*in Japanese*).
- [29] K. Uno, A. Namiki, S. Zaima, T. Nakamura and N. Ohtake, *Surf. Sci.* **193**, 321 (1988).
- [30] A. Namiki, K. Tanimoto, T. Nakamura, N. Ohtake and T. Suzuki, *Surf. Sci.* **222**, 530 (1989).

- [31] G. Hollinger, J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hughes and J. L. Jordan, *Surf. Sci.* **168**, 609 (1986).
- [32] P. Morgen, U. Höfer, W. Wurth and E. Umbach, *Phys. Rev. B* **39**, 3720 (1989).
- [33] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **41**, 12680 (1990).
- [34] M. Udagawa, Y. Umetani, H. Tanaka, M. Itoh, T. Uchiyama, Y. Watanabe, T. Yokotsuka and I. Sumita, *Ultramicroscopy* **42-44**, 946 (1992).
- [35] J. A. Schaefer, W. Göpel, *Surf. Sci.* **155**, 535 (1985).
- [36] Y. Harada, M. Niwa, T. Nagatomi and R. Shimizu, Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM' 98) (September 7-10, 1998, Hiroshima, Japan).
- [37] Y. Harada, M. Niwa, T. Nagatomi and R. Shimizu, 29a-PB-10, in Extended Abstracts of The 45th Spring Meeting, 1998, of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, pp858 (*in Japanese*).
- [38] N. D. Lang, *Solid St. Phys.*, **28**, 225 (1973).

第5章 表面励起によるエネルギー損失の理論的取り扱い

5-1 緒言

第1章で述べたように、荷電粒子と物質との相互作用の理論的研究の大部分は高エネルギー荷電粒子が対象であった。近年、表面電子分光法においても、スペクトルに見られるエネルギー損失構造についての議論が盛んになるにつれ、理論的な取り扱いが行われるようになってきた。バルク内部でのエネルギー損失に対しては2章で述べた DIMFP の式が非常に有効である。しかしながら現在議論の対象となっている表面励起の場合、表面を考慮に入れた理論的取り扱いが必要である。そのような取り扱いの中でよく採用されるモデルが specular reflection (SR)モデルである。このモデルは最初、表面プラズモンの分散関係を議論するために提案され[1]、その後表面電子分光法の分野においても、その有用性からエネルギー損失に関する多くの研究で採用されている[2-5]。

表面励起を考慮に入れた理論的取り扱いにおいて採用されるモデルとしては上述した SR モデルの他に、前章で採用した Hydrodynamic (HD)モデル[6-8]と local dielectric (LD)モデルがある。前者2つは集団励起以外に固体中での電子の振る舞い、すなわち電子-ホール対生成も考慮に入っているのに対し、後者では集団励起のみが記述される。特に SR モデルにおいては任意のエネルギー損失 ω 及び運動量移行 k に依存した誘電関数 $\epsilon(k, \omega)$ を採用することができる。

本研究においては実験より得られる REELS スペクトルの解析により実効的なエネルギー損失関数を導出してきた[9,10]。これらはすべてバルクに対する理論を拡張し実効的に表面の効果を取り入れたものであり、今後スペクトルのより深い理解を行うためには表面の効果をより正確に取り入れた理論的解析法が必要であろう。

このような理論を用いた表面電子分光法における信号電子のエネルギー損失はここ数年来積極的に議論されているものの[2-5]、これまでこれらのモデル間あるいは採用される誘電関数による結果の差異について詳しい議論が行われていない。そこで本章では、まずこれらのモデルあるいは誘電関数によるエネルギー損失の差異を阻止能を計算することにより検証した結果について述べる。次に SR モデルを用いて DIMFP を導出し誘電関数による差異についても議論を行う。最後に、今後より正確なスペクトル解析を行うための解析法の拡張などについて述べる。

5-2 エネルギー損失分光法における電子のエネルギー損失

表面電子分光法では数 keV 以下の低エネルギー電子を用いており、このような低エネルギー電子に対する基本的な散乱断面積の正確な実験的・理論的データは殆ど存在しない。しかしながら電子のエネルギーが低くなるほど表面励起は顕著になる。したがって表面電子分光スペクトルより組成・結合状態などに関する詳細な情報を得るためにはそのようなエネルギー損失に関する知見が不可欠であり、より正確なモデルによる計算が重要である。近年この点に関しいくつかの研究が詳細に行われ始めている[2-5]。

ここでは表面電子分光法において重要な役割を果たす電子・固体表面間の相互作用を強調するために、いくつかの電子の軌道を取り上げ考察を行っていく。具体的には第2章で述べた①LDモデル、②HDモデル、そして③SRモデルを採用している。

5-2-1 測定スペクトルからのエネルギー損失効果の除去

固体中では一定の損失確率をもつバルク励起も、表面損失が高い確率で起きる領域、すなわち表面近傍ではその空間的位置(表面との距離)に依存したものとなる。これは表面励起とバルク励起の直交性(begrenzung effect)による[6]。さて、本研究で採用したスペクトル解析法の基本となる Landau formula であるが、(1-9)の上式で表される強度分布はエネルギー損失 ΔE に関するラプラス変換により、

$$\varphi(x, p) = \exp\left(-x \int_0^\infty K(\Delta E) [1 - e^{-px}] d(\Delta E)\right) \quad (5-1)$$

で与えられる[11]。もし DIMFP が上述したように電子の位置 x に依存して変化する場合は DIMFP は $K(\Delta E, x)$ で表され、(5-1)は次式のように書き直される。

$$\varphi(x, p) = \exp\left(-x \int_0^\infty dx' \int_0^\infty K(\Delta E, x') [1 - e^{-px}] d(\Delta E)\right) \quad (5-2)$$

ここでは弾性散乱は無視されている。一般には電子分光法で対象となる電子は固体内部で様々な軌道をとるため、正確なバックグラウンド除去を行うには適切に表面及びバルク損失を取り入れる必要があり、それに応じて(5-2)を平均化する必要がある。

以下、 $z > 0$ の領域を満たしその表面が $z=0$ に位置する半無限固体を考える。この表面へ電子が照射される場合に電子が受けるエネルギー損失を適切に取り扱うために、まず LD モデルを用いて議論する。その後より複雑なモデルを用いて表面損失が如何に敏感に選択したモデルに依存するかモデル間での結果の比較により議論を行う。電子のエネルギー損失スペクトルは入射エネルギー、入射角、運動量移行などをパラメータにして与えられるべきであるが、簡単のためにここでは単純な電子の軌道について考察を行う。この場合は REELS の測定結果との直接の比較はできないが、得られる結果は現実の軌道においても見られるものであり、表面励起によるエネルギー損失の効果を理解する手がかりとなる。

5-2-2 Local Dielectric (LD)モデル

電子のエネルギー損失についてより具体的にかつその特徴を強調するために、電子が真空側から固体表面に照射される場合について述べる。ここでは LD モデルを採用し、電子は一定の速さ v で試料表面垂直方向に対し角度 α で運動しているとして取り扱う。本節での計算の大部分では、電子の速度を十分早いとして運動量移行に関する積分の上下限は無限大とした。それ以外の値を運動量移行の積分の上限に用いた場合はその都度述べる。2章で述べた境界条件を適用することにより、電子が固体表面に入射しその後固体内部へ距離 L 進んだ時の全エネルギー損失 W は

$$W = W_s + L \frac{dW_B}{ds} \quad (5-3)$$

と表され、 dW_B/ds は無限固体中での阻止能、 W_s は表面励起によるエネルギー損失で次式で与えられる。

$$W_s = \frac{e^2}{\pi^2 v^2 \cos(\alpha)^2} \int d\kappa_x \int d\kappa_y \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\kappa \omega}{(\kappa^2 + \omega^2)} \text{Im} \left[\frac{(1 - \epsilon(\omega))^2}{\epsilon(\omega)(1 + \epsilon(\omega))} \right] \quad (5-4)$$

ここで

$$\mu = (\omega/v - \sin(\alpha)\kappa_x)/\cos(\alpha) \quad (5-5)$$

であり、(5-4)式は積分において $\cos(\alpha) \ll 1$ の時に $\omega = v\kappa_x \sin(\alpha)$ で共鳴することが分かる。これは位相速度の整合条件に相当する。すなわち電子の速度が励起モードの位相速度 $\omega = v\kappa_x \sin(\alpha)$ と等しいときに起こる。電子の入射角が低角 ($\cos(\alpha) \ll 1$) の時に κ_x の共鳴付近での鋭いピークを利用して積分を行うことができ、さらに κ_y についての積分を実行することにより、表面励起(表面プラズモン励起)によるエネルギー損失分布 $dW_{sp}/d\omega$ は次式で与えられる。

$$\frac{dW_{sp}}{d\omega} = \frac{2e^2}{v \cos(\alpha)} \text{Im} \left[-\frac{(1 - \epsilon(\omega))^2}{1 + \epsilon(\omega)} \right] \quad (5-6)$$

またこの時の表面励起(表面プラズモン励起)による DIMFP $dP_{sp}/d\omega$ は

$$\frac{dP_{sp}}{d\omega} = \frac{2e^2}{\hbar v \cos(\alpha)} \frac{1}{\omega} \text{Im} \left[-\frac{(1 - \epsilon(\omega))^2}{1 + \epsilon(\omega)} \right] \quad (5-7)$$

で与えられる。ここで誘電関数 $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega(\omega + i\delta)$ を用いることにより次式が得られる。

$$W_{sp} = \frac{\pi e^2 \omega_s}{2v \cos(\alpha)} \quad (5-8)$$

ここで $\omega_s = \omega_p / \sqrt{2}$ は表面プラズモンの周波数であり、 δ はダンピング定数でここでは無限小としてある。この(5-8)式は $\alpha = 0$ の極限で得られた結果[6]に一致する。

(5-4)式において(5-6)式以外の寄与、つまり $1/\epsilon(\omega)$ の項がある。これが表面及びバルク損失の直交性を表している。これは同じ極限で

$$\frac{dW_{BC}}{d\omega} = \frac{2e^2}{v \cos(\alpha)} \text{Im} \left[\frac{(1 - \epsilon(\omega))^2}{\epsilon(\omega)} \right] \quad (5-9)$$

で与えられ、誘電関数 $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega(\omega + i\delta)$ を用いて同じ極限で、

$$W_{BC} = -\frac{\pi e^2 \omega_p}{v \cos(\alpha)} \quad (5-10)$$

と得られ、この符号からバルク励起の効果を減少させていることが分かる。ただし δ は無限小としている。

次に電子が真空側から低角で表面に近づきバルク中へ侵入していく場合の阻止能について考察する。固体の外部、内部に対し阻止能はそれぞれ次式で与えられる。

$$\frac{dW^<}{ds} = \frac{e^2}{2\pi^2 v \cos(\alpha)} \int d\kappa^2 \int d\omega \frac{e^{(\kappa - i\mu)z}}{(\kappa^2 - \mu^2)} i\kappa_x \sin(\alpha) \frac{1 - \epsilon(\omega)}{1 + \epsilon(\omega)} \quad (5-11)$$

$$\frac{dW^>}{ds} = \frac{e^2}{2\pi^2 v \cos(\alpha)} \int d\kappa^2 \int d\omega \frac{e^{-(\kappa-i\mu)z}}{(\kappa^2 - \mu^2)} i\kappa_x \sin(\alpha) \frac{1 - \varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega)(1 + \varepsilon(\omega))} + \left[\frac{dW}{ds} \right]_{bulk} \quad (5-12)$$

ここで $[dW/ds]_{bulk}$ はバルク中での阻止能である。ここで κ_x の積分における共鳴付近での鋭いピーク特性を利用し、誘電関数 $\varepsilon(\omega)=1-\omega_p^2/\omega(\omega+i\delta)$ を用いることにより $z<0$ の領域に対して

$$\frac{dW^<}{ds} = \frac{e^2 \omega_s^2}{\sin(\alpha) v^2} K_0 \left(\frac{2\omega_s |z|}{\sin(\alpha) v} \right) \quad (5-13)$$

が得られ、 $z>0$ の領域での表面励起は

$$\frac{dW_s^>}{dz} = \frac{dW^<}{ds} \quad (5-14)$$

と得られる。ここで $K_0(x)$ は Bessel 関数である。 $z>0$ での直交性を表す項によりバルク損失が

$$\frac{dW_b^>}{ds} = -\frac{e^2 \omega_p^2}{\sin(\alpha) v^2} K_0 \left(\frac{2\omega_p |z|}{\sin(\alpha) v} \right) + \left[\frac{dW}{ds} \right]_{bulk} \quad (5-15)$$

で得られる。式(5-13)、(5-14)は $\alpha \rightarrow \pi/2$ の極限において、Nuñez *et al.*[12]によって得られた表面に平行に運動している電子の阻止能の結果に一致する。

すべての損失を足しあわせることにより次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dW}{ds} = \frac{e^2 \omega_s^2}{\sin(\alpha) v^2} & \left[K_0 \left(\frac{\omega_s |z|}{\sin(\alpha) v} \right) \Theta(-z) + K_0 \left(\frac{2\omega_s |z|}{\sin(\alpha) v} \right) \Theta(z) \right] \\ & + \frac{e^2 \omega_p^2}{\sin(\alpha) v^2} \left[\ln \left(\frac{2v}{v_F} \right) - K_0 \left(\frac{2\omega_p |z|}{\sin(\alpha) v} \right) \right] \Theta(z) \end{aligned} \quad (5-16)$$

これは $\alpha \rightarrow \pi/2$ において Nuñez *et al.*の結果一致する[12]。バルク損失の運動量移行に関する積分は上限に $\kappa_c = \omega_p/v_F$ を用いた[6,13]。ここで v_F はフェルミ速度である。

次に $\alpha=0$ 、すなわち垂直入射の極限を考える。今回も誘電関数 $\varepsilon(\omega)=1-\omega_p^2/\omega(\omega+i\delta)$ を用いる。真空中を表面に近づいていく電子の阻止能は次式で表せる。

$$\frac{dW^<(z)}{ds} = -\frac{e^2 \omega_s^2}{v^2} \int_0^\infty d\kappa \frac{\kappa e^{2\kappa z}}{\kappa^2 + \omega_s^2/v^2} = -\frac{e^2 \omega_s^2}{v^2} g \left(\frac{2\omega_s z}{v} \right) \quad (5-17)$$

ここで関数 $g(x)$ は文献14に与えられている。(5-17)式は全エネルギー損失が負、つまりエネルギーを獲得していることを示しており、これは電子が鏡像電荷による引力場の中を運動しているためである。物質中を進んでいる電子($z>0$)に対する表面励起による阻止能は、

$$\frac{dW_s^>(z)}{ds} = \frac{e^2 \omega_s^2}{v^2} \left[g \left(\frac{2\omega_s z}{v} \right) + 2 \sin \left(\frac{\omega_s z}{v} \right) \int_0^{\frac{v\kappa_c}{\omega_s}} dx \frac{x^2 e^{-\frac{\omega_s z}{v} x}}{1+x^2} \right] \quad (5-18)$$

で与えられる。バルク励起による阻止能は

$$\frac{dW_p^>(z)}{ds} = \frac{e^2 \omega_p^2}{v^2} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\kappa_c^2 v^2}{\omega_p^2} + 1 \right) - 2 \sin \left(\frac{\omega_p z}{v} \right) \int_0^{\frac{v\kappa_c}{\omega_p}} dx \frac{x^2 e^{-\frac{\omega_p z}{v} x}}{1+x^2} - g \left(\frac{2\omega_p z}{v} \right) \right] \quad (5-19)$$

となる。ここでもバルクに対する阻止能においてプラズモンの直交性が見られる。また式

(5-17)及び(5-18)に見られる g 関数に比例した項はエネルギーゲインと損失が保存することを表している。すなわち鏡像電荷による引力場を受けながら表面に近づいている電子はエネルギーを獲得し、物質中を走行する間にその獲得したエネルギーを失うことを意味する。

ここでは、運動量の積分の上限に κ_c を用いたが、個別励起によるエネルギー損失を取り入れるためには条件は $mv/\hbar$ まで拡張するべきである。運動量 $mv/\hbar$ は電子・電子散乱において入射電子から標的電子へ移行できる最大の運動量である。表面プラズモンの分散関係の詳細な研究の結果により、表面プラズモンの分散曲線がバルクプラズモンのそれと同様に運動量移行が大きいところで個別励起の分散関係につながることを示されている。しかしながら、表面励起の損失確率は運動量移行が大きくなるにつれ急速に減少するため、表面プラズモン励起の寄与はそれほど運動量に関する積分の上限の影響を受けない。そこでこれ以降は $\kappa_c = v$ (a. u.) を用いた。

5-2-3 垂直軌道

LD モデル

まず試料表面に垂直に入射した場合の阻止能を LD モデルにより得られる式(5-17)、(5-18)、(5-19)を用いて計算した。図 5-1 に $v=4$ a.u. (218eV) の場合の dW/dz を電子の位置 z の関数として示す[15]。電子密度にはバルクアルミニウムの伝導帯の値 ($r_s=2.07$ a.u.) を用いた。表面プラズモン励起における保存する成分を曲線 A、表面プラズモン励起による正味のエネルギー損失を曲線 B で示してある。曲線 C はバルクプラズモンを表す。この場合表面プラズモンのエネルギーは 0.411 a.u.、バルクプラズモンは 0.582 a.u. である。

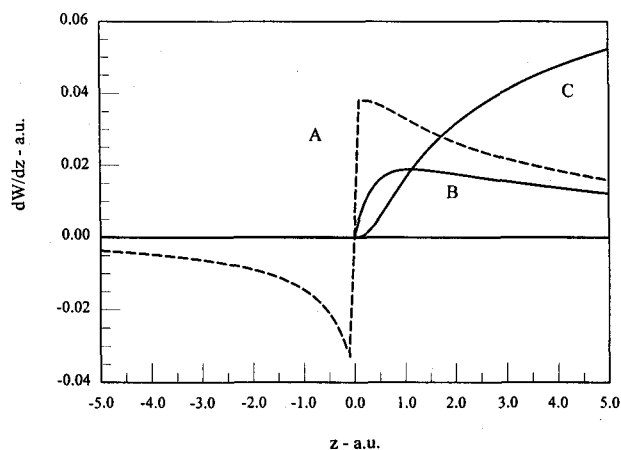


FIG. 5-1. The energy loss per unit length for an electron normally incident on a metallic half-space as a function of position. The surface is at $z=0$, the speed of the electron is 4 a.u. (218eV) and the density of the medium is that of the conduction band of Al metal. The local dielectric model has been used in producing these values from eqs. (5-17)-(5-19). Curve A depicts "conservative energy loss" due to the image potential and Curve B the net loss to surface plasmons. Curve C represents loss to volume plasmons [15].

ここで興味深いのは阻止能が負になりうるということである。これは(1-10)、(2-46)、(2-48)から分かるように、IMFPにおいても負の値が存在するということである。しかしながら鏡像ポテンシャルにより集団励起からエネルギーを獲得することはあり得ることであり、IMFP

が負の領域では IMFP はエネルギーを獲得した後もう一度獲得するまでに走る平均距離を意味すると考えられる。図 5-1 の結果から考えて実際の実験において観測されるエネルギー損失では電子の全軌道を考慮に入れる必要があり、かつ表面プラズモン励起の保存する成分が式(5-17)及び(5-18)でキャンセルし合っていることから考えて、実験ではエネルギーゲインを観測するのは困難であるといえる。

HD モデル

次に垂直照射の場合の阻止能を HD モデルで計算する。真空($z < 0$)における HD 方程式は、

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} - \kappa^2 \right] \phi_{\kappa, \omega}^<(z) = \frac{4\pi e}{v} e^{i\frac{\omega}{v}z} \quad (5-20)$$

で与えられ、HD 電子ガスの領域では

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} - \kappa^2 \right] n_{\kappa, \omega}(z) = -\frac{\omega_p^2}{\beta^2 v} e^{i\frac{\omega}{v}z} \quad (5-21)$$

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} - \kappa^2 \right] \phi_{\kappa, \omega}^>(z) = 4\pi n_{\kappa, \omega}(z) + \frac{4\pi e}{v} e^{i\frac{\omega}{v}z} \quad (5-22)$$

となる。ここでこれらの方程式と 2 章で述べた境界条件によりスカラーポテンシャルが求まる。このスカラーポテンシャルから阻止能が得られる。

図 5-2 に dW/dz を電子の位置 z 及びエネルギー損失 ω の関数として示す[15]。運動量の積分の上限は $\kappa_c = v$ としている。HD 電子ガスのダンピング定数は $\delta = 0.1$ a.u.、 ω_p は Al の伝導帯の値 ($r_s = 2.07$ a.u.) とした。図 5-2 において図 5-1 の LD モデルで見られた結果と異なる傾向が見られる。最も異なる点は図 5-1 に見られた界面での不連続が見られないことであり、これは HD モデルにおいては電場が至る所で連続であることに起因する。またバルクおよび表面プラズモンの損失構造が非常にブロードであることが分かる。図 5-1 及び 5-2 において共に真空側でエネルギー損失が負になっているものの、HD モデルにおいてはエネルギー損失量が小さい領域のみである。さらに HD モデルでは z が大きい領域ではバルクプラズモンピークが通常のエネルギー損失量 $\omega_p = 0.582$ a.u. の位置に存在するものの、 z が小さい領域ではプラズモンの直交性(begrenzung effect)のためにより高エネルギー損失側にシフトしている。

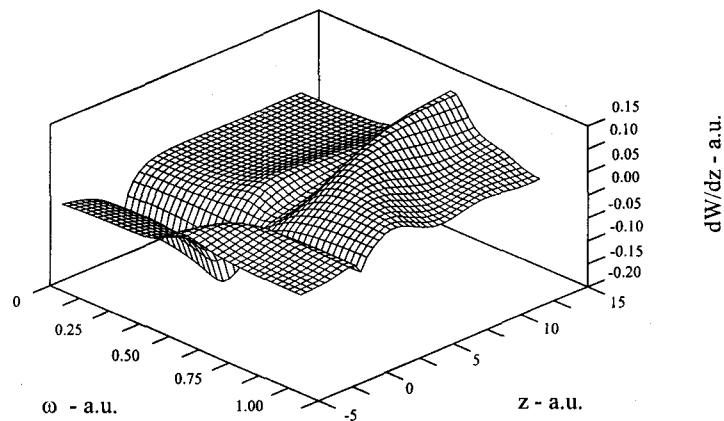


FIG. 5-2. A plot of the loss surface for an electron normally incident on a metallic half-space. The energy loss per unit length is displayed as a function of distance from the surface at $z=0$ and the energy loss ω . Both z and ω are expressed in a.u. where $z=1$ corresponds to $0.529 \text{ \AA}$ and $\omega=1$ to 27.2 eV . The conditions assumed are the same as those of FIG. 5-1 except that the hydrodynamic model has been used as described in text, and the damping rate δ is taken to be 0.1 . As in FIG. 5-1, there is a transitory energy gain as the electron approaches the surface for $\omega < 0.5$ a.u. but becomes positive again for $z > 0$ and $\omega > 0.5$. Here the nominal surface plasmon energy is 0.411 a.u. while the bulk plasmon energy is 0.582 a.u. It is noted that energy losses are centered about values larger than these due to the energy dispersion of these excitations [15].

5-2-4 平行軌道

ここでは電子が金属表面に平行な軌道を持つ場合のエネルギー損失について考える。このとき電子の軌道と金属表面の距離を $|z|$ とする。

LD モデル

まず LD モデルによる結果を見てみる。図 5-3 は LD モデルによって得られた阻止能を電子と表面との距離 z とエネルギー損失量 ω の関数として示したものである[15]。電子の速さは 4 a.u. (218 eV)、金属の電子密度は Al の伝導帯に相当しダンピング定数は $\delta=0.1 \text{ a.u.}$ である。損失構造は $\omega_s=0.411 \text{ a.u.}$ の表面プラズモンと $\omega_p=0.582 \text{ a.u.}$ のバルクプラズモンに二分されている。表面プラズモンの励起確率は負の z の領域から増加し表面で最大値をとり、その後減衰していく。バルクプラズモンピークは表面から始まり金属内部へ向かって増加していき一定値に落ち着く。それ以外に特徴的な損失構造は存在していない。

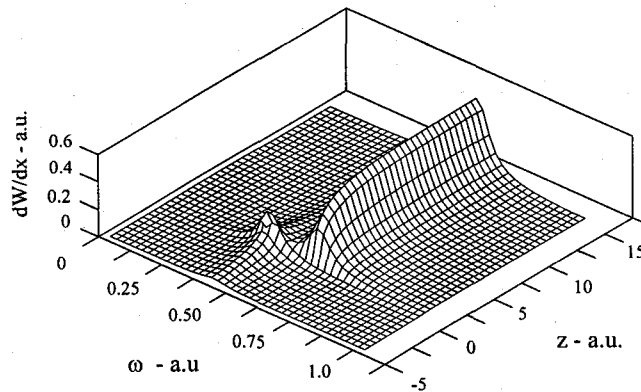


FIG. 5-3. A surface plot of the energy loss per unit length of an electron moving with $v=4$ parallel to the surface of a metal. The local dielectric function is used with $\omega_p=0.582$, $\delta=0.1$, and the cutoff wavenumber is $\kappa_c=v$. The metal is in the region $z>0$. There is a clear separation between the loss structure due to surface plasmon excitations and that due to bulk plasmon excitations [15].

HD モデル

次に HD モデルによって得られる結果について述べる。図 5-4 に HD モデルによって得られた金属表面からの距離 z で表面に平行に運動している電子に対する阻止能の面プロットを示す[15]。HD モデルを用いた以外、計算に用いたパラメータは図 5-3 と同じである。通常 HD モデルにより得られる結果は LD モデルの結果に比べよりブロードでそのピークも小さくなるが、図 5-3 と比べると分かるようにここでも同様の傾向が見られる。特徴的な構造はバルクプラズモン損失ピークがその直交性により表面プラズモンピークの影響を大きく受けていることである。表面近傍の表面プラズモンピークが大きい領域ではバルクプラズモンピークがより高エネルギー損失側にシフトしている。金属内部深くでは表面プラズモンピークが存在しないためバルクプラズモンの損失ピークは通常のエネルギー損失位置に存在している。また $\omega=1$ a.u. にそって z 方向に擬周期的振動が見られ、これは z が増加するに従って消えていく。

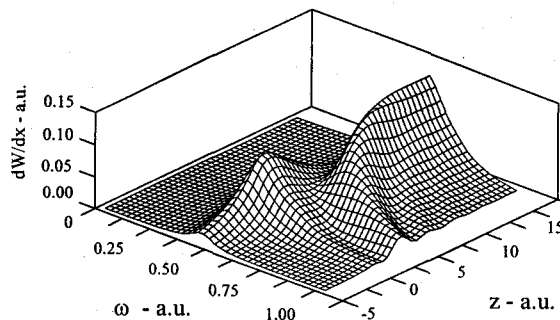


FIG. 5-4. The energy loss surface for an electron moving parallel with the surface of a metal, based on the HD model, using the same bulk plasmon energy, damping rate and cutoff wavenumber as in FIG. 5-3. The HD speed was taken as $\beta=0.718$ a.u. There is a general broadening of loss structures and a curious apparent decrease in the bulk plasmon loss as z decreases toward smaller values in the region $z>0$. The latter is a manifestation of the begrenzung effect. Also one sees an apparent damped oscillatory variation in the surface for $\omega=1$ as z increases to large values [15].

表面層(selvage)の効果

次に表面層(selvage)の効果について見てみる。表面層を考慮に入れると、表面で静的電子密度が急激に零に落ちる通常のモデルでは記述できない表面励起の振る舞いが記述できることが知られている[16]。その一例が表面プラズモンに見られる負の分散関係である。ここでは静的電荷密度がバルク内部の通常値から金属表面下数 Å の厚さで存在する表面層を通して階段状に真空側で零に落ちるとして取り入れた。この表面層の厚さとして量子論的に密度汎関数論を用いて決定された値を用いている[17]。

実際に表面層の効果を取り入れた HD モデルによる計算を行うために次のように表面層を仮定した。静的電子密度は真空内の零からまず表面で $n_0/2$ まで増加し、その後厚さ b の間一定値で 2 番目の境界でバルク内の静的電子密度に相当する n_0 に変化する。ここで $b=2.62$ a.u. とし[17]、 $z=0$ は表面層の中心にとってある。通常の手続き通りこの系に対し HD 方程式をたて、境界条件として 2 章で述べた他に表面層—バルク界面でのスカラーポテンシャル、電場の界面垂直成分、HD current の界面垂直成分及び HD 電子密度の連続性を用いた。ダンピング定数は両領域で $\delta=0.1$ a.u. とした。得られた結果を図 5-5 に示す[15]。一般に表面層を考慮に入れることにより、通常の急峻な表面を仮定して得られる結果に比べ表面近傍でよりなめらかでブロードな損失構造になる。

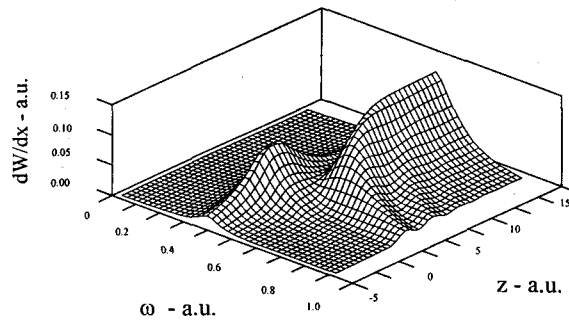


FIG. 5-5. The energy loss surface for an electron moving parallel with the surface of a metal, computed from the HD model. The conditions are the same as in FIG. 5-4, but the selvage structure at the surface is taken to consist of a step to half of the asymptotic density, followed by a step to full density with distance $b=2.62$ a.u. between the steps. One sees that this surface is somewhat smoother than that of FIG. 5-4 with smaller variations around the prominent surface plasmon and bulk plasmon structures [15].

この効果を強調するために、 dW/ds の $z=4$ での ω 依存性を HD モデルにおけるいくつかの表面層の仮定を変えて計算した結果を図 5-6 に示す[15]。点線は表面層が存在せず静的電子密度が表面で急激に零からバルクの値に変化する場合、破線は厚さ $b=2.62$ a.u. の表面層が存在する場合(図 5-5 に同じ)、実線はトリプルステップモデルである。トリプルステップモデルでは真空と厚さ $a=1.31$ a.u. をもつ層との界面(表面)で静的電子密度が零から $n_0/3$ まで増加し、次の界面で $2n_0/3$ まで増加し再び $b=1.31$ a.u. の間一定の後、最後の界面でバルクの値 n_0 まで増加する。 $z=0$ は表面層の中央に位置する。図 5-6 から通常表面層が存在しないものに対して最も単純な表面層構造(ダブルステップモデル)を取り入れた場合に最も大きな変化が見られ、それ以上細かな表面層構造を取り入れたとしてもそれ程大きく変化はしないことが分かる。図

5-7 には $z=6$ a.u. の場合の結果について示す[15]。図 5-6 の $z=4$ a.u. の結果から予想されるとおり、 $z=6$ a.u. の場合も $z=4$ a.u. と同様の傾向が見られる。

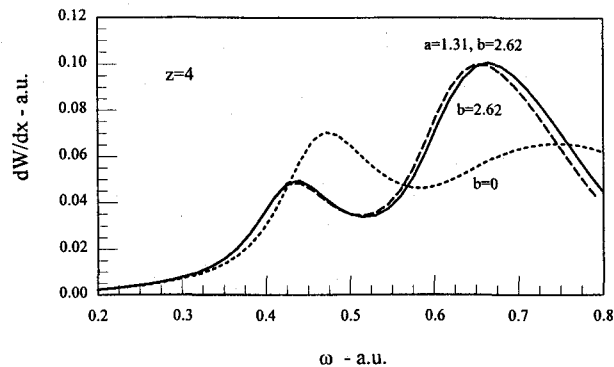


FIG. 5-6. A comparison of the energy loss per unit path length by an electron as affected by selvage structure and based on the HD model. The conditions assumed are the same as those in the calculations shown in FIG. 5-4 except that $z=4$. The short dashed curve labeled $b=0$ corresponds to an abrupt surface at $z=0$, the long dashed curve to the conditions of FIG. 5-5, and the continuous curve to a triple-step variation in density. In all curves z is measured from the center of the assumed selvage structure. There is a substantial change in the loss function as the selvage is changed to a finite thickness, with the surface plasmon loss diminished in amplitude and the bulk plasmon loss increasing. But when the selvage variation is further specified in more detail, little change is apparent [15].

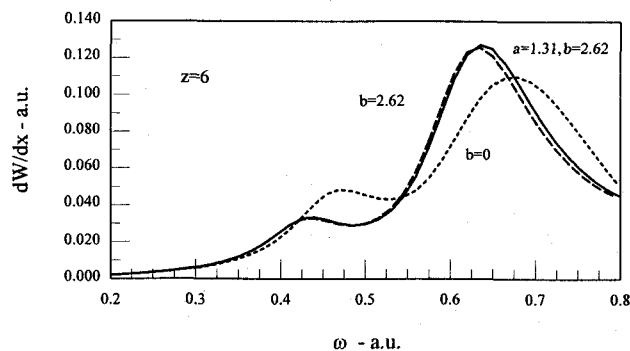


FIG. 5-7. The surface representing energy loss per unit length for the same conditions as assumed in FIG. 5-6 except that $z=6$. Again most of the change as the surface is changed from the abruptly terminated metal to a selvage structure seems to occur for the single-step surface. Again the surface plasmon loss becomes smaller while the bulk plasmon loss is increased as the selvage structure is introduced [15].

SR モデル

第2章で述べたように SR モデルでは任意の誘電関数により外乱に対する固体の応答が記述できる。そのような誘電関数で最も単純なものが HD dielectric function (2-57)式である。この誘電関数を用いた場合得られる結果は通常 HD モデルによるものと一致する。RPA (random phase approximation) 誘電関数に見られる個別励起による応答をより正確に取り入れた誘電関

数は Plasmon Pole (PP) dielectric function と呼ばれ次式で表される[18]。

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\delta) - [\beta^2 k^2 + k^4/4]} \quad (5-23)$$

ここで SR モデルにより阻止能を計算する。まず電子が真空中を金属表面に平行に走る場合($z < 0$)を考える。電子は真空中のみ走るため pseudomedium V において外乱電子及び表面電荷を考える。これに対し pseudomedium M では表面電荷のみ考慮する。これらから得られるスカラーポテンシャルに対し 2 章で述べた手続きを行うことにより阻止能を求める。その結果得られる阻止能は次式で与えられる。

$$\frac{dW}{ds} = \frac{-2}{\pi v^2} \int_0^\infty d\kappa_y \int_0^\infty d\omega \frac{\omega}{\kappa} \text{Im} \left[\frac{\varepsilon_{\kappa, \omega}^s(0) - 1}{\varepsilon_{\kappa, \omega}^s(0) + 1} \right] e^{-2\kappa|z|} \quad (5-24)$$

ここで $\kappa = \sqrt{(\omega/v)^2 + k_y^2}$ であり、 $\varepsilon_{\kappa, \omega}^s(z)$ は次式で表され、

$$\varepsilon_{\kappa, \omega}^s(z) = \frac{\kappa}{\pi} \int_{-\infty}^\infty dk_z \frac{e^{ik_z z}}{(k_z^2 + \kappa^2) \varepsilon(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}, \omega)} \quad (5-25)$$

surface dielectric function と呼ばれる[12]。

電子が固体中を試料表面に対して平行な軌道を持つ場合も同様の取り扱いにより阻止能が得られる。

$$\frac{dW}{ds} = \frac{-2}{\pi v^2} \int_0^\infty d\kappa_y \int_0^\infty d\omega \frac{\omega}{\kappa} \text{Im} \left[\varepsilon_{\kappa, \omega}^s(2z) + \varepsilon_{\kappa, \omega}^s(0) - 1 - \frac{2\varepsilon_{\kappa, \omega}^s(z)}{\varepsilon_{\kappa, \omega}^s(0) + 1} \right] \quad (5-26)$$

図 5-8 に SR モデル((5-24)、(5-26)式)により PP dielectric function を用いて得られた平行軌道に対する阻止能の面プロットを示す[15]。一般に PP dielectric function によって得られる損失構造はバルクプラズモン損失が運動量移行に大きく依存していることから予想されるように、HD dielectric function に比べ、よりスムーズでブロードになる。

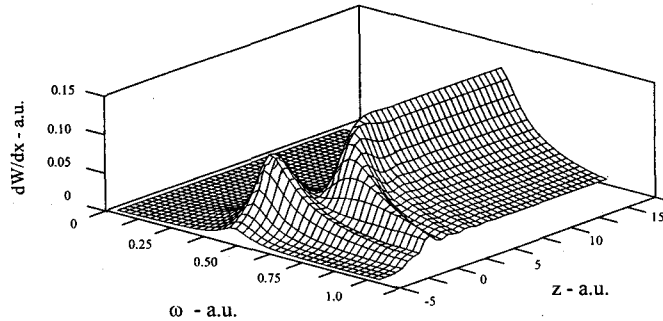


FIG. 5-8. The surface representing energy loss per unit path length by an electron moving parallel with an abruptly terminated metal surface as a function of z and ω . The conditions assumed are the same as those of FIG. 5-5. The SR Model, together with the Plasmon Pole dielectric function, was used in these calculations. The distribution is smoother and broader than that shown in FIG. 5-5, but there is still a clear separation between the surface plasmon and bulk plasmon structures [15].

図 5-9 に Mermin 型の RPA-Lindhard dielectric function[19]を用いて計算した阻止能を示す[15]。RPA dielectric function では全エネルギー及び運動量移行において個別励起を記述しているのに対し、PP dielectric function ではバルクプラズモンのエネルギーと同程度あるいはそれ以上のエネルギー移行においてのみ個別励起が記述されているため、図 5-8 の SRM-PP の結果と比較すると SRM-RPAの方がよりスムーズでブロードな損失構造を与えていることがわかる。

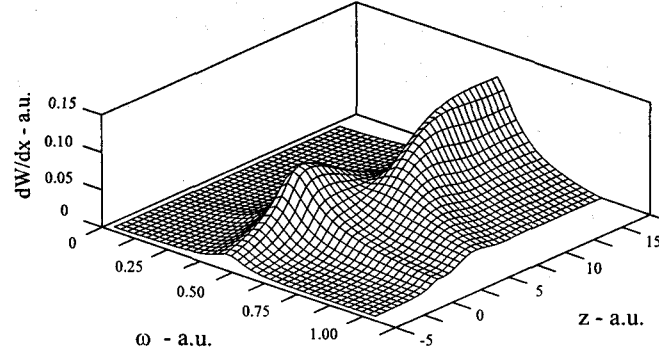


FIG. 5-9. The surface representing energy loss per unit path length by an electron moving parallel with an abruptly terminated metal surface as a function of z and ω , computed using the SRM but with the Mermin-RPA dielectric function. The conditions assumed are the same as those of FIG. 5-5. This surface is still smoother than that shown in FIG. 5-5, with a marked merging of the surface plasmon and bulk plasmon structures due to the inclusion of single-particle effects in the RPA dielectric function [15].

SR モデルにおける表面層効果

HD モデルで行ったように SR モデルにおいても表面層の効果を取り入れることができる。ここでも電子密度が半分で厚さ b の表面層を考慮に入れ、この表面層を通して電子密度が零からバルクの値に変化するとする。このような系に対して、固体中を表面と平行に走る電子に対する阻止能は次式で得られる。

$$\frac{dW}{ds} = \frac{2}{\pi v^2} \int_0^\infty d\kappa_y \int_0^\infty d\omega \frac{\omega}{\kappa} \text{Im}(G_{\kappa,\omega}) \quad (5-27)$$

ここで

$$G_{\kappa,\omega} = \epsilon_{\kappa,\omega}^{2s}(2z) + \epsilon_{\kappa,\omega}^{2s}(0) - 1 - 2 \frac{N_{\kappa,\omega}}{D_{\kappa,\omega}} \left[\epsilon_{\kappa,\omega}^{2s}(z) \right]^2 \quad (5-28)$$

$$N_{\kappa,\omega} = 1 - e^{-2\kappa b} + \epsilon_{\kappa,\omega}^s(0) + e^{-\kappa b} \epsilon_{\kappa,\omega}^s(b) \quad (5-29)$$

$$D_{\kappa,\omega} = \left[1 - e^{-2\kappa b} + \epsilon_{\kappa,\omega}^s(0) + e^{-\kappa b} \epsilon_{\kappa,\omega}^s(b) \right] \epsilon_{\kappa,\omega}^{2s}(0) + \left[\left(1 + \epsilon_{\kappa,\omega}^s(0) \right) \epsilon_{\kappa,\omega}^s(0) - \left(\epsilon_{\kappa,\omega}^s(b) - e^{-\kappa b} \right) \epsilon_{\kappa,\omega}^s(b) \right] \quad (5-30)$$

ここで ϵ^{2s} はバルクの電子密度をもつ物質の surface dielectric function((5-25)式)であり、 ϵ^s は半分の電子密度をもつ表面層の surface dielectric function である。

図 5-10 は HD モデル(細線)及び PP dielectric function により計算した SR モデル(太線)によって得られた表面層構造に対する阻止能を示す[15]。表面層の厚さは 2.62 a.u. であり、計算は $z=4$ 及び $z=6$ について行った。SRM-PP の方がブロードな損失を与えており、これは PP dielectric function においてはその分散関係から広い領域でエネルギー損失が起こり得るからである。

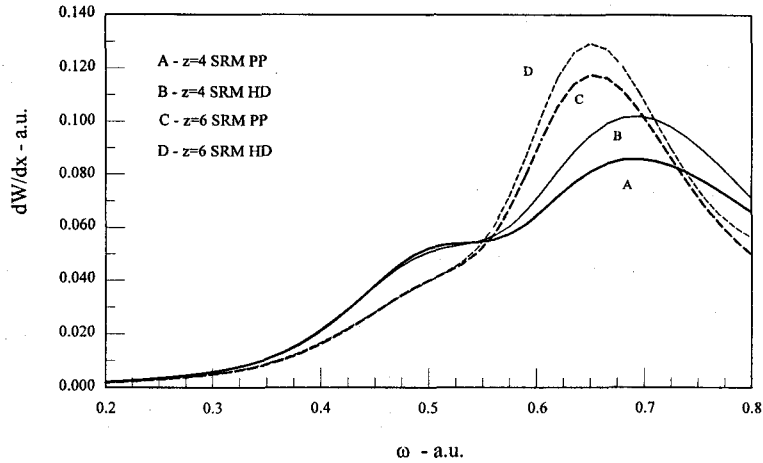


FIG. 5-10. The loss function as it depends on ω for two different values of z and for a single-step selvage structure computed in the SRM-HD model and in the SRM-PP model. The conditions are the same as those assumed in FIG. 5-9. Here use of the more realistic SRM-PP model results in a somewhat larger surface plasmon loss and a decreased bulk plasmon loss structure amplitude. This is due to the stronger variation in ω with k that characteristic of the PP dielectric function [15].

5-3 SR モデルによる DIMFP の導出

前節では、LD モデル、HD モデル及び SR モデルを用いて得られる阻止能に対し誘電関数を変えて得られる結果の比較を行った。本節では表面電子分光スペクトルを解釈する上でよく議論される DIMFP の導出を行う。モデルとして SR モデルを採用し、得られる DIMFP の表式に local dielectric function 及び HD dielectric function を応用することによりそれぞれの誘電関数から得られる DIMFP の比較を行う。また電子の軌道としては、①垂直、②平行、③鏡面反射、を考える。

ここでは $z > 0$ の領域に存在する固体の表面を $z=0$ とし、固体を記述する誘電関数のパラメータには前節同様アルミニウムに対する値、すなわち $\omega_p=0.582$ a.u.、 $\delta=0.1$ a.u.、 $\beta=0.718$ a.u. を用いる。また電子は一定のエネルギー 1000 eV で運動するとする。

また誘起スカラーポテンシャルは通常(2-45)式により得られるが、SR モデルにおいては

$$\phi_{\mathbf{k},\omega}^{ind}(z) = \phi_{\mathbf{k},\omega}(z) - \phi_{\mathbf{k},\omega}(z) \Big|_{\epsilon=1} \quad (5-31)$$

が用いられることがある[4]。ここで $\phi_{\mathbf{k},\omega}(z) \Big|_{\epsilon=1}$ は $\phi_{\mathbf{k},\omega}(z)$ において $\epsilon(\mathbf{k},\omega)=1$ とおいたものである。本論文中では省略したが、本研究では(2-45)及び(5-31)式で得られる誘起スカラーポテンシャルがここで採用した全軌道に対して一致することを確認した。

5-3-1 垂直軌道

ここでは、 Z 軸に沿って真空中の無限遠($z=-\infty$)から固体表面($z=0$)に時刻 $t=0$ に入射し Z 軸に沿って固体内の無限遠($z=\infty$)まで進入していく軌道を考える。図 5-11 にこの場合の実際の系と、pseudomedium V 及び M での外乱電子を示す。pseudomedium V 及び M での外乱電子 $\rho^V(\mathbf{r}, t)$ 、 $\rho^M(\mathbf{r}, t)$ は、

$$\rho^V(\mathbf{r}, t) = -e\delta(x)\delta(y)[\delta(z-vt) + \delta(z+vt)]e^{\alpha}\Theta(-t) \quad (5-32)$$

$$\rho^M(\mathbf{r}, t) = -e\delta(x)\delta(y)[\delta(z-vt) + \delta(z+vt)]e^{-\alpha}\Theta(t) \quad (5-33)$$

と表される。ここで α は無限小とし、計算の最後で $\alpha \rightarrow 0^+$ とする。前節同様これらと表面電荷による Poisson 方程式を解き、2章で述べた表面での境界条件、すなわち表面での①スカラーポテンシャル、②変位ベクトルの連続性から表面電荷を決定する。従って(2-45)により真空及び固体中での誘起スカラーポテンシャル $\phi_{\kappa, \omega}^{V, ind}(z)$ と $\phi_{\kappa, \omega}^{M, ind}(z)$ は

$$\phi_{\kappa, \omega}^{V, ind}(z) = \frac{2\pi}{\kappa} \left[\sigma_{\kappa, \omega}^V + i \frac{2e\omega}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \right] e^{\kappa z} \quad (5-34)$$

$$\begin{aligned} \phi_{\kappa, \omega}^{M, ind}(z) = & 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{k_z^2 + \kappa^2} \frac{\rho^M(\mathbf{k}, \omega)}{\varepsilon(k, \omega)} e^{ik_z z} \\ & - 2\sigma_{\kappa, \omega}^V \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{k_z^2 + \kappa^2} \frac{e^{ik_z z}}{\varepsilon(k, \omega)} + \frac{4\pi e v}{(\kappa v)^2 + \omega^2} e^{i \frac{\omega}{v} z} \end{aligned} \quad (5-35)$$

で与えられる。ここで

$$\sigma_{\kappa, \omega}^V = \frac{1}{1 + \varepsilon_{\kappa, \omega}^s(0)} \left[\frac{\kappa}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{k_z^2 + \kappa^2} \frac{\rho^M(\mathbf{k}, \omega)}{\varepsilon(k, \omega)} + \frac{2ev\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} - i \frac{2e\omega}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \right] \quad (5-36)$$

である。ここで (2-47)、(2-48)の阻止能の式及び阻止能と DIMFP の関係式から $z < 0$ 及び $z > 0$ に対する DIMFP $K^{z < 0}(\hbar\omega, z)$ 及び $K^{z > 0}(\hbar\omega, z)$ は

$$K^{z < 0}(\hbar\omega, z) = \frac{e}{2\pi^2 \hbar^2 v} \text{Im} \left[e^{-i \frac{\omega}{v} z} \int_0^{\infty} d\kappa \kappa \phi_{\kappa, \omega}^{V, ind}(z) \right] \quad (5-37)$$

$$K^{z > 0}(\hbar\omega, z) = \frac{e}{2\pi^2 \hbar^2 v} \text{Im} \left[e^{-i \frac{\omega}{v} z} \int_0^{\infty} d\kappa \kappa \phi_{\kappa, \omega}^{M, ind}(z) \right] \quad (5-38)$$

と得られる。

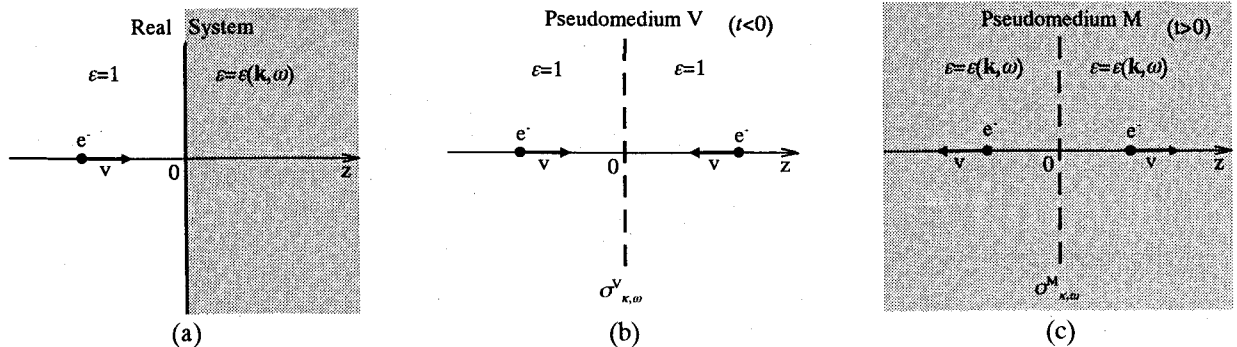


FIG. 5-11. Geometry for the electron having a penetrating trajectory in the real system (a). The equivalent pseudomedia V (b) and M (c).

Local dielectric function

ここで式(2-52)で表される local dielectric function の場合を考える。この場合 DIMFP は

$$K_{Local}^{z<0}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\kappa_c} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \text{Im} \left[\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 1} e^{\left(\kappa - i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \quad (5-39)$$

$$K_{Local}^{z>0}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\kappa_c} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \text{Im} \left[\frac{1 - \varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega)(\varepsilon(\omega) + 1)} e^{-\left(\kappa + i\frac{\omega}{v}\right)z} + \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] \quad (5-40)$$

で与えられる。ここで κ の積分の上限には集団励起を強調するために $\kappa_c = \omega_p/v_F$ ((4-3)式)を用いた[6,13]。

さて、(5-40)を次のように書き換える。

$$\begin{aligned} K_{Local}^{z>0}(\hbar\omega, z) &= \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\kappa_c} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \text{Im} \left[\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 1} e^{-\left(\kappa + i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \\ &+ \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\kappa_c} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \text{Im} \left[\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)} - 1 \right) e^{-\left(\kappa + i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \\ &+ \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] \int_0^{\kappa_c} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \end{aligned} \quad (5-41)$$

右辺第一項は表面励起を表す項であり、(5-39)の $z < 0$ での寄与と同じである。これは今の場合、表面に近付いている電子及び表面を通過し固体内部へ進入していく電子に対して、後者は固体中を走行しているにも関わらず、両者に対して表面プラズモン励起の寄与が同じであることを示している。これはエネルギー損失のみに依存した local dielectric function を用いているためである。第二項は負の値を持ちバルクプラズモンの減少すなわちプラズモンの直交性を表している。そして第三項は無限バルク中での DIMFP に相当する。

図 5-12(a)に(5-39)及び(5-40)によって得られる local dielectric function を用いた場合の、垂直軌道を取る電子に対する DIMFP を示す。表面プラズモン損失ピークが表面に近づくにつれて増加し表面($z=0$)で最大となり、表面を通過した後は単調減少する。これと同時にバルクプラズモン損失ピークが表面より増加し始め無限固体中での漸近値に近づく。これが表面及びバルクプラズモンの直交性である。また固体表面に近づく電子に対する DIMFP に負の領域が存在する。これは前節で述べたようにエネルギーゲインの確率に相当すると考えられ、入射電子とその鏡像電荷との相互作用によって引き起こされる。

図 5-13 に(5-39)及び(5-40)により求めた表面との距離 z の関数としての local dielectric function を用いた場合の試料表面に垂直に運動する電子に対する inverse IMFP, $\lambda_{in}^{-1}(z)$, を細線で示す。ここで inverse IMFP は

$$\lambda_{in}^{-1}(z) = \int_0^{\infty} K(\hbar\omega, z) d(\hbar\omega) \cong \int_0^{\hbar\omega_c} K(\hbar\omega, z) d(\hbar\omega) \quad (5-42)$$

として計算した。(5-42)でエネルギー損失量 $\hbar\omega$ の積分の上限を $\hbar\omega_c = 27 \text{ eV}$ として計算しているが、DIMFP は $\hbar\omega > 27 \text{ eV}$ ではほぼ零であるため殆ど誤差を生じないと考えられる。IMFP は表面に向かい徐々に増加し固体内部でその漸近値に近づく。また、表面励起が真空中で有効な

領域は今の場合で5~10Å程度であることが分かる。また固体中でのIMFPが $\lambda_{in} \approx 30$ Åであることから、垂直軌道を持つ電子では真空中で表面励起を被る確率が非常に小さいことが分かる。

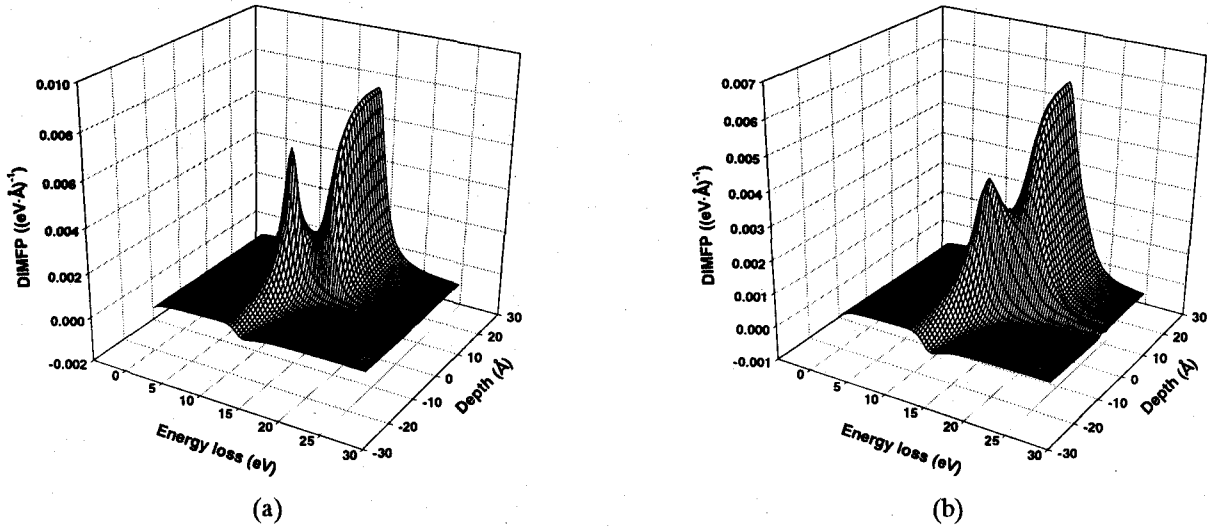


FIG. 5-12. The DIMFPs for an electron having the penetrating trajectory obtained using (a) the local dielectric function and (b) the HD dielectric function.

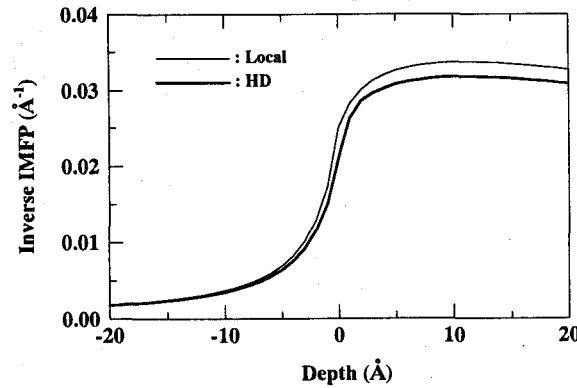


FIG. 5-13. The inverse IMFPs for an penetrating electron. The fine and thick solid lines correspond to the results obtained using the local dielectric function and the HD dielectric function, respectively.

HD dielectric function

次に HD dielectric function(2-57)を用いた場合を考える。この場合 DIMFP は次式で与えられる。

$$K_{HD}^{z < 0}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2\omega_p^2}{\pi\hbar^2v} \int_0^{\kappa_c} d\kappa \operatorname{Im} \left\{ i \frac{\kappa}{\gamma} \frac{\omega - i\gamma v}{\omega_p^2 - 2\omega(\omega + i\delta) + \frac{\kappa}{\gamma} \omega_p^2} \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{(\kappa v)^2 + \omega^2} - \frac{1}{(\gamma v)^2 + \omega^2} \right] e^{-\left(\kappa + i\frac{\omega}{v}\right)z} \right\} \quad (5-43)$$

$$\begin{aligned}
 K_{HD}^{z>0}(\hbar\omega, z) = & \frac{2e^2\omega_p^2}{\pi\hbar^2v} \int_0^\infty d\kappa \operatorname{Im} \left\{ i \frac{\kappa}{\gamma} \frac{\omega - i\gamma v}{\omega_p^2 - 2\omega(\omega + i\delta) + \frac{\kappa}{\gamma}\omega_p^2} \frac{\omega(\omega + i\delta)}{\omega_p^2 - \omega(\omega + i\delta)} \right. \\
 & \times \left[\frac{1}{(\kappa v)^2 + \omega^2} - \frac{1}{(\gamma v)^2 + \omega^2} \right] e^{-\left(\kappa + i\frac{\omega}{v}\right)z} \\
 & + i \frac{\kappa}{\gamma} \frac{2\omega^2(\omega + i\delta) - \omega_p^2(\omega - i\kappa v)}{\omega_p^2 - 2\omega(\omega + i\delta) + \frac{\kappa}{\gamma}\omega_p^2} \frac{1}{\omega(\omega + i\delta) - \omega_p^2} \\
 & \times \left[\frac{1}{(\kappa v)^2 + \omega^2} - \frac{1}{(\gamma v)^2 + \omega^2} \right] e^{-\left(\gamma + i\frac{\omega}{v}\right)z} \\
 & \left. + \kappa \frac{v^3}{\beta^2} \frac{1}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \frac{1}{(\gamma v)^2 + \omega^2} \right\}
 \end{aligned} \tag{5-44}$$

ここで γ は(2-55)式で与えられる。(5-44)式の右辺の第一項、第二項は共にバルク及び表面プラズモン励起による極を持つ。最後の項は無限固体中での DIMFP に相当する。ここでは local dielectric function の場合に見られたような $z>0$ での DIMFP の表面プラズモン励起、負のバルクプラズモン励起及び無限バルク中でのバルクプラズモン励起の3成分への分離はできない。また、(5-39)及び(5-41)に見られたような表面プラズモン励起の寄与の一致は、(5-43)及び(5-44)の間には見られない。これは HD dielectric function における k 依存性のためである。

図 5-12(b)に(5-43)及び(5-44)によって得られる固体表面に垂直に入射する電子に対する DIMFP を HD dielectric function を用いて求めた結果を示す。前節で見られたように HD dielectric function を用いることによりバルク及び表面プラズモン損失ピークに対して、その損失構造が非常にブロードになり、またピーク強度も減少していることが分かる。これらは HD dielectric function において取り込まれている分散関係、すなわち大きい k でのバルク及び表面プラズモンエネルギーのシフトのためである。

図 5-13 に(5-42)、(5-43)、(5-44)により得られる、HD dielectric function により固体を記述した場合の垂直軌道に対する inverse IMFP を太線で示す。図 5-12(a)、(b)において、local dielectric function 及び HD dielectric function の間で DIMFP の損失構造に大きな差異が見られたにも関わらず、垂直軌道においては inverse IMFP、すなわち単位走行長当たりのエネルギー損失確率では、それらの間の差異はそれ程大きくないことが分かる。また真空側への広がりと同程度であり、固体内部では local dielectric function の場合(細線)に比べその漸近値にわずかな減少が見られる。これは HD dielectric function では大きい運動量 k を持つ励起モードが分散関係により減衰し励起できないのに対し、local dielectric function では分散関係によるプラズモン励起の減衰がなく、大きい運動量を持つモードが励起可能であるためである。

5-3-2 平行軌道

次に固体表面に平行に走る電子に対する DIMFP を求める。これは前節での取り扱いと同様にして得られる。真空中を走る場合($z_0 < 0$)及び固体内を走る場合($z_0 > 0$)に対し DIMFP はそれぞれ次式で与えられる。

$$K^{Z_0 < 0}(\hbar\omega, z_0) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2 v^2} \int_0^\infty dk_y \frac{e^{2z_0 \sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}}}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}} \operatorname{Im} \left[\frac{1 - \epsilon_{\kappa, \omega}^s(0)|_{k_x = \omega/v}}{1 + \epsilon_{\kappa, \omega}^s(0)|_{k_x = \omega/v}} \right] \quad (5-45)$$

$$K^{Z_0 > 0}(\hbar\omega, z_0) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2 v^2} \int_0^\infty \frac{dk_y}{\kappa} \operatorname{Im} \left\{ -\frac{\kappa}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{dk_z}{k_z^2 + \kappa^2} \frac{e^{i2k_z z_0} + 1}{\epsilon(k, \omega)} \right. \\ \left. + \frac{2}{1 + \epsilon_{\kappa, \omega}^s(0)} \left(\frac{\kappa}{\pi} \right)^2 \int_{-\infty}^\infty \frac{dk_z}{k_z^2 + \kappa^2} \frac{\cos(k_z z_0)}{\epsilon(k, \omega)} \int_{-\infty}^\infty \frac{dk_z}{k_z^2 + \kappa^2} \frac{e^{ik_z z_0}}{\epsilon(k, \omega)} + 1 \right\} \Bigg|_{k_x = \omega/v} \quad (5-46)$$

ここで $|z_0|$ は電子の軌道と固体表面との距離である。

Local dielectric function

local dielectric function を用いた場合 DIMFP は

$$K_{Local}^{Z_0 < 0}(\hbar\omega, z_0) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2 v^2} \operatorname{Im} \left[\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} \right] \int_0^\infty dk_y \frac{e^{2z_0 \sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}}}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}} \quad (5-47)$$

$$K_{Local}^{Z_0 > 0}(\hbar\omega, z_0) = \frac{2e^2}{\pi v^2 \hbar^2} \operatorname{Im} \left[\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} \right] \int_0^\infty dk_y \frac{e^{2z_0 \sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}}}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}} \\ + \frac{2e^2}{\pi v^2 \hbar^2} \operatorname{Im} \left[\frac{1 - \epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega)} \right] \int_0^\infty dk_y \frac{e^{2z_0 \sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}}}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}} \quad (5-48) \\ + \frac{2e^2}{\pi v^2 \hbar^2} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right] \int_0^\infty \frac{dk_y}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}}$$

で与えられる。(5-48)第一項は垂直軌道と同様に $z_0 < 0$ に対する DIMFP(5-47)に一致し、真空中及び固体内での表面プラズモン励起の寄与が同じであることを示している。第二項はバルクモードの表面へ向かっての減衰、第三項は無限固体中での DIMFP である。

図 5-14(a)に(5-47)及び(5-48)から得られた平行軌道を持つ電子に対する DIMFP を local dielectric function を用いて求めた結果を示す。バルク及び表面プラズモンの直交性は見られる

ものの、垂直軌道に見られた負の DIMFP が見られない。これは軌道が平行であるため鏡像電荷による阻止力には軌道に平行な成分が存在しないためであると考えられる。

図 5-15 に(5-42)、(5-47)及び(5-48)から計算した local dielectric function により記述される固体表面に平行な軌道を持つ電子に対する inverse IMFP を示す。図 5-12 及び 5-14 の比較から予想される通り、垂直軌道に比べ表面近傍での inverse IMFP の零から固体内部での漸近値への変化が急であることが分かる。また垂直軌道と平行軌道の間で固体内部での漸近値に差が見られる。これは両者における運動量移行に関する積分が、前者では $0 < \kappa = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} < \kappa_c$ であるのに対し後者では $0 < k_y < \kappa_c$ であり、平行軌道の方が積分範囲が広くとられているため平行軌道の方が値が大きくなっているためである。

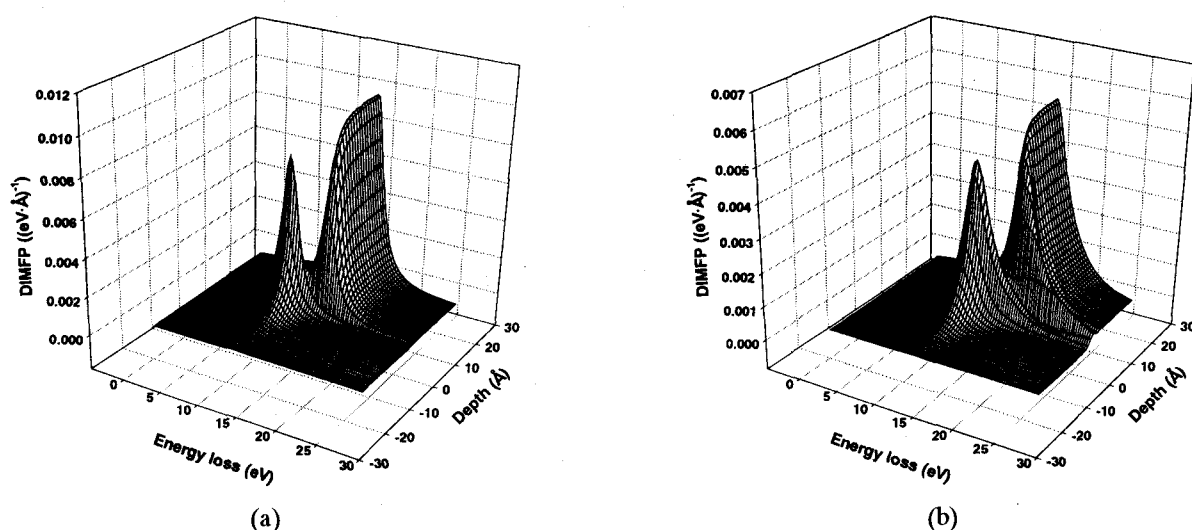


FIG. 5-14. The DIMFPs for an electron moving in the parallel direction calculated using (a) the local dielectric function and (b) the HD dielectric function.

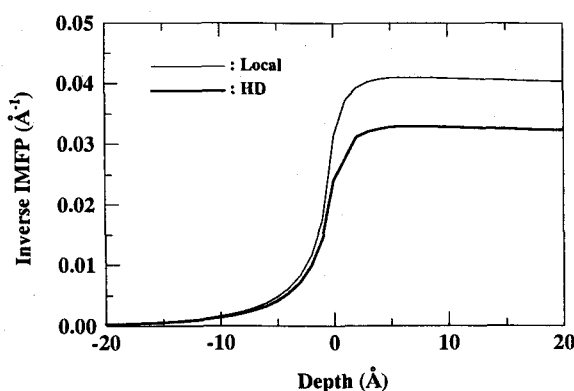


FIG. 5-15. The inverse IMFPs for an electron traveling in the parallel direction. The fine and thick solid lines represent the inverse IMFPs for the local dielectric function and the HD dielectric function, respectively.

HD dielectric function

HD dielectric function を用いた場合 DIMFP は次式となる。

$$K_{HD}^{Z_0 < 0}(\hbar\omega, z_0) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2 v^2} \int_0^{\kappa_c} dk_y \frac{e^{2z_0 \sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}}}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}} \text{Im} \left[\frac{\omega_p^2 - \frac{\kappa}{\gamma} \omega_p^2}{\omega_p^2 - 2\omega(\omega + i\delta) + \frac{\kappa}{\gamma} \omega_p^2} \right]_{k_x = \frac{\omega}{v}} \quad (5-49)$$

$$\begin{aligned} K_{HD}^{Z_0 > 0}(\hbar\omega, z_0) = & \frac{2e^2}{\pi v^2 \hbar^2} \int_0^{\kappa_c} \frac{dk_y}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}} \\ & \times \text{Im} \left[\frac{\omega(\omega + i\delta)}{\omega_p^2 - \omega(\omega + i\delta)} e^{-2\kappa z_0} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\delta) - \omega_p^2} \frac{\kappa}{\gamma} e^{-2\gamma z_0} \right] \\ & + \frac{2e^2}{\pi v^2 \hbar^2} \int_0^{\kappa_c} \frac{dk_y}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}} \text{Im} \left[2 \frac{\omega_p^2 - \omega(\omega + i\delta)}{\omega_p^2 - 2\omega(\omega + i\delta) + \frac{\kappa}{\gamma} \omega_p^2} \right. \\ & \times \left. \left(\frac{\omega(\omega + i\delta)}{\omega(\omega + i\delta) - \omega_p^2} e^{-\kappa z_0} + \frac{\kappa}{\gamma} \frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 - \omega(\omega + i\delta)} e^{-\gamma z_0} \right) \right] \\ & + \frac{2e^2}{\pi v^2 \hbar^2} \int_0^{\kappa_c} \frac{dk_y}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + k_y^2}} \text{Im} \left[\frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 - \omega(\omega + i\delta)} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\delta) - \omega_p^2} \frac{\kappa}{\gamma} \right] \end{aligned} \quad (5-50)$$

垂直軌道で HD dielectric function を採用した場合に見られたように、この場合もまた(5-50)式の固体内部の場合の DIMFP において第一項、第二項はバルク及び表面プラズモン損失ピークに対応する極を持ち、最後の項は無限固体中での DIMFP に一致する。

図 5-14(b)に(5-49)及び(5-50)式により計算した HD dielectric function を用いた場合の固体表面に平行な軌道を持つ電子に対する DIMFP を示す。HD dielectric function を用いた場合に見られるピークのブロードニング及ピーク強度の減少が見られる。また前節で平行軌道において HD モデルを用いて得られた阻止能にも見られた(図 5-4)[15]振動構造及び、 $z=0$ 近傍でのバルクプラズモン損失ピークの高エネルギー損失側へのシフトが見られる。

図 5-15 に(5-42)、(5-49)、(5-50)により計算した平行軌道を持つ電子に対する inverse IMFP を HD dielectric function により計算した結果を太線で示す。垂直軌道同様に local dielectric function を用いた場合に比べて固体内でのその漸近値が 3/4 程度にまで減少している。これは垂直軌道の場合と同様に、HD dielectric function における分散関係のために HD dielectric function では大きい k を持つバルク及び表面プラズモンモードが励起できないことに起因する。

5-3-3 鏡面反射軌道

次に真空側の無限遠から試料表面に近づいた電子が固体表面($z=0$)で鏡面反射する場合を考える。このときの軌道は Z 軸に沿っているとす。この場合 pseudomedium M に対しては外乱電子は存在せず、pseudomedium V に対してのみ

$$\rho^V(\mathbf{r}, t) = -e\delta(x)\delta(y)\left[\delta(z-vt) + \delta(z+vt)\right] \quad (5-51)$$

が存在する。これを用いて計算を行うことにより鏡面反射軌道に対する DIMFP が

$$K^{t<0}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \operatorname{Im} \left[\frac{1 - \epsilon_{\kappa, \omega}^s(0)}{1 + \epsilon_{\kappa, \omega}^s(0)} e^{\left(\kappa - i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \quad (5-52)$$

$$K^{t>0}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \operatorname{Im} \left[\frac{1 - \epsilon_{\kappa, \omega}^s(0)}{1 + \epsilon_{\kappa, \omega}^s(0)} e^{\left(\kappa + i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \quad (5-53)$$

と得られる。ここで $K^{t<0}(\hbar\omega, z)$ 及び $K^{t>0}(\hbar\omega, z)$ はそれぞれ鏡面反射する前後($t<0$ 、 $t>0$)の DIMFP に相当する。

Local dielectric function

local dielectric function を用いた場合 DIMFP は次式で与えられる。

$$K_{Local}^{t<0}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\kappa_c} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \operatorname{Im} \left[\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} e^{\left(\kappa - i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \quad (5-54)$$

$$K_{Local}^{t>0}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\kappa_c} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \operatorname{Im} \left[\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} e^{\left(\kappa + i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \quad (5-55)$$

(5-54)の $t<0$ に対する DIMFP は(5-39)式で与えられた local dielectric function を用いた場合の垂直軌道において表面に近づく電子に対する DIMFP と同じ表現になっている。

図 5-16(a)に(5-54)及び(5-55)式より得られた鏡面反射する電子に対して local dielectric function を用いて計算した DIMFP を示す。ここでは、 $z<0$ 、 $z>0$ はそれぞれ固体表面での鏡面反射前後の電子に対する DIMFP を表している。反射前後の両軌道に対して負の DIMFP 領域、すなわちエネルギーゲインの確率が存在する。

図 5-17 に(5-42)、(5-54)及び(5-55)により得られる local dielectric function を用いた場合の鏡面反射軌道に対する inverse IMFP を示す。 $z<0$ 、 $z>0$ はそれぞれ固体表面での鏡面反射前後の電子に対する inverse IMFP を表している。固体表面から $\sim 5 \text{ \AA}$ 程度以内では反射前後の電子に対する inverse IMFP はほぼ対象であるのに対し、それ以上では対象性が崩れ、反射後の電子では IMFP にわずかな負の値が見られる。これはエネルギーゲインの確率がわずかながらあることを示している。しかしながら表面から十分離れれば inverse IMFP は零になり、全体で見ればエネルギー損失の確率の方が大きくなることを述べておく。

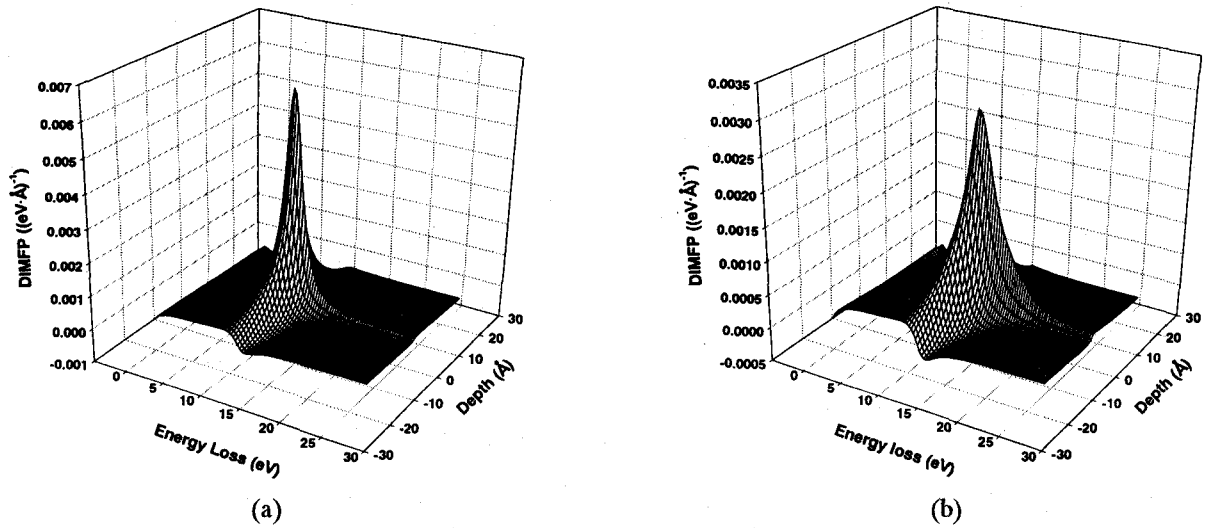


FIG. 5-16. The DIMFPs for an electron having the SR trajectory. (a) the local dielectric function and (b) the HD dielectric function are used to calculate. The DIMFP for positive value of z represents the DIMFP for the reflected electron ($t > 0$).

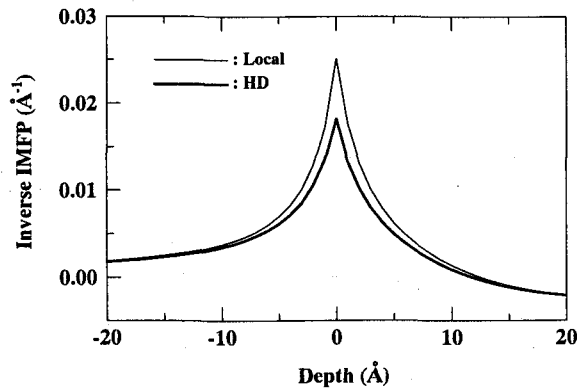


FIG. 5-17. The inverse IMFPs for an electron having the SR trajectory calculated using the local dielectric function (fine solid line) and the HD dielectric function (thick solid line). The inverses IMFP for $z > 0$ corresponds to that for $t > 0$.

HD dielectric function

HD dielectric function を用いた場合、DIMFP は次式で表される。

$$K_{HD}^{t < 0}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2\omega_p^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\kappa c} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \operatorname{Im} \left[\frac{1 - \frac{\kappa}{\gamma}}{\omega_p^2 - 2\omega(\omega + i\delta) + \frac{\kappa}{\gamma}\omega_p^2} e^{\left(\kappa - i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \quad (5-56)$$

$$K_{HD}^{(>0)}(\hbar\omega, z) = \frac{2e^2\omega_p^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\infty} d\kappa \frac{\kappa}{(\kappa v)^2 + \omega^2} \operatorname{Im} \left[\frac{1 - \frac{\kappa}{\gamma}}{\omega_p^2 - 2\omega(\omega + i\delta) + \frac{\kappa}{\gamma}\omega_p^2} e^{\left(\kappa + i\frac{\omega}{v}\right)z} \right] \quad (5-57)$$

local dielectric function では垂直軌道の $z < 0$ での DIMFP と鏡面反射軌道での $t < 0$ に対する DIMFP の間に一致が見られたが((5-39)及び(5-53)式)、HD dielectric function では一致していないことが分かる。

図 5-16(b)に(5-56)及び(5-57)により得られる HD dielectric function で記述される固体表面で鏡面反射する電子に対する DIMFP を示す。 $z < 0$ 、 $z > 0$ はそれぞれ鏡面反射前後の DIMFP に相当する。損失構造は図 5-16(a)の local dielectric function の場合と非常によく似ているが、他の 2 つの軌道でも見られたように HD dielectric function を用いることにより local dielectric function に比べブロードニングとピーク強度の減少が見られる。

図 5-17 に(5-42)、(5-56)及び(5-57)により計算した HD dielectric function を用いた場合の鏡面反射軌道に対する inverse IMFP を太線で示す。 $z < 0$ 、 $z > 0$ はそれぞれ鏡面反射前後の inverse IMFP である。これまで同様、真空中への広がりには鏡面反射前後両方において local dielectric function と HD dielectric function で同程度となっているものの、その強度は減少していることが分かる。

5-4 結言

本章では、通常採用される理論モデルあるいは誘電関数に対し阻止能を計算し、得られる結果の差異について述べた。また SR モデルを用いて導出した DIMFP に異なる誘電関数を用いることにより、DIMFP がどのように誘電関数に依存するか示した。以上から、採用されるモデル及び同じモデルを採用した場合でも、用いる誘電関数により得られる結果が大きく異なることが示された。特に誘電関数の k 依存性、すなわち分散関係に強く依存する。そのためより詳細な分散関係に関する研究が望まれ、特に実験から得られる正確な k 依存性を取り込んだ誘電関数を用いることにより、より詳細な議論が行える。このことから考えて、任意の k 依存性を持つ誘電関数を採用することができる SR モデルを用いた議論が必要であろう。また、表面に表面層を考慮に入れることにより負の分散関係が説明できることを述べたが、jellium モデルに見られるように[17]実際は自由電子は表面の内外に連続的に広がった分布をしていると考えられる。そのため、本章で取り扱った電子のエネルギー損失に関する議論においても、より現実的な電子分布を考慮に入れた取り扱いが必要である。

ここで計算に用いた系は非常に単純化したものであり、実際の表面電子分光法での電子の軌道はより複雑である。しかしながらここで示された採用するモデルあるいは誘電関数のエネルギー損失構造への依存性は、実際の系での現象を理解するために理論的取り扱いを行う上での手がかりを与えている。

表面電子分光法における電子のエネルギー損失を本章で述べたような理論で取り扱う際に最も問題となるのが弾性散乱である。この弾性散乱の効果は、REELS の場合には電子の反射

を取り入れるために広角の1回の弾性散乱が考慮に入れられるもの[2,20]、または無視されるか[5]、あるいは Boltzmann 方程式の解から近似される全強度の指数関数的減少[21]として扱われる[2,3,22]。しかしながら、弾性散乱により進行方向を変えられ、より長い距離を走った後に検出される電子の寄与が大きいこともモンテカルロシミュレーションの解析結果により示されている[23]。これはより多い回数の非弾性散乱を被った電子が検出されることを意味し、スペクトル中の損失構造が弾性散乱にも大きく依存することになる。つまり、前述のような指数関数的減少は弾性散乱ピークの強度の議論においては有効であるが、スペクトルにおけるエネルギー損失構造を議論する上では問題となる。

この弾性散乱の効果をより正確に取り扱う方法として、モンテカルロシミュレーションがある。すなわちモンテカルロシミュレーションにおいて、電子の非弾性散乱を記述する DIMFP に表面励起を含んだものを取り入れたコードを開発することが挙げられる。

また、本研究で用いた解析法の基礎となる Landau の取り扱いを固体表面からの距離に依存した形に拡張した(5-2)式を用いた解析法の確立により、弾性散乱は無視されているものの表面励起をより正確に取り扱ったスペクトル解析が可能となる。

参考文献

- [1] R. H. Ritchie and A. L. Marusak, *Surf. Sci.* **4**, 234 (1966).
- [2] F. Yubero, J. M. Sanz, B. Ramskov and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **53**, 9719 (1996).
- [3] A. C. Simonsen, F. Yubero and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **56**, 1612 (1997).
- [4] J. L. Garvasoni and N. R. Arista, *Surf. Sci.* **260**, 329 (1992).
- [5] Y. F. Chen and Y. T. Chen, *Phys. Rev. B* **53**, 4980 (1996).
- [6] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
- [7] A. D. Boardman, in *Electronic Surface Modes*, Ed. A. D. Boardman, (Wiley, New York, 1982) pp1-76.
- [8] G. Barton, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 963 (1979).
- [9] T. Nagatomi, Z.-J. Ding and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **359**, 163 (1996).
- [10] T. Nagatomi, T. Kawano and R. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **83**, 8016 (1998).
- [11] L. Landau, *J. Phys. (Moscow)* **8**, 201 (1944).
- [12] R. Núñez, P. M. Echenique and R. H. Ritchie, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 4229 (1980).
- [13] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, (Academic, New York, 1972) pp215-218.
- [14] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, AMS 55, (U.S. Government Printing Office, Washington DC, 1964) p232.
- [15] T. Nagatomi, R. Shimizu and R. H. Ritchie, *Surf. Sci.* (*to be submitted*).
- [16] A review of this area of research is W. Plummer, K.-D. Tsuei and B.-O. Kim, *Nucl. Instrun. Meth. B* **96**, 448 (1995).
- [17] N. D. Lang, *Solid St. Phys.*, **28**, 225 (1973).
- [18] L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid St. Phys.* **23**, 1 (1962).
- [19] D. W. Mermin, *Phys. Rev. B* **1**, 2362 (1970).
- [20] F. Yubero and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **46**, 2486 (1992).
- [21] A. Tefterup, *Phys. Rev. B* **32**, 2808 (1986).
- [22] S. Tougaard and I. Chorkendorff, *Phys. Rev. B* **35**, 6570 (1987).
- [23] H. Yoshikawa, T. Tsukamoto, R. Shimizu and V. Crist, *Surf. Interface Anal.* **18**, 757 (1992).

総括

以上、表面電子分光法における信号電子のエネルギー損失、特に表面励起という現象を、理論的・実験的に明らかにすることを目的として行った本研究により得られた結果について述べた。以下、各章毎の結果を総括する。

第1章では、表面電子分光法および表面電子分光法における信号電子のエネルギー損失の取り扱いについて述べた。またそこで問題となるエネルギー損失、特に表面励起について述べ、以上をふまえて本研究の目的を述べた。

第2章では、信号電子の固体との相互作用を理解するために必要な散乱理論について述べ、特に表面励起に関しては本研究で採用したモデルについて説明した。また、本研究で用いた REELS-XPS スペクトル解析法について述べ、本解析法と試料として採用したシリコン初期酸化表面の本研究における位置づけについて述べた。

第3章では、ここで採用した REELS-XPS スペクトル解析法のシリコン初期酸化表面への有用性を確認した結果について述べた。その結果得られた知見は以下の通りである。

(1)清浄アモルファス表面

- ・実効エネルギー損失関数において表面励起、表面準位、バンド間遷移の寄与が非常に大きい。
- ・異なる実験条件から得られた XPS ソース関数がよく一致する。

(2)加熱清浄及び酸素吸着 Si(111)表面

- ・表面励起による微細なエネルギー損失構造が実効エネルギー損失関数に見られ、またそれらが吸着酸素により顕著に変化する。
- ・XPS ソース関数においてわずかな表面酸素によるケミカルシフトが見られる。

(3)シリコン酸化膜表面

- ・微細なエネルギー損失構造及び測定条件によるそれらのわずかな変化が抽出でき、その中でこれまで SiO による損失といわれていたピークが表面に起因する損失であることを示した。
- ・測定条件が異なる XPS スペクトルから得られたソース関数がよい一致を示す。

以上により本解析法のシリコン初期酸化表面の研究への有用性を確認した。

第4章では、実際に系統的に酸素吸着アモルファスシリコン表面へ REELS-XPS スペクトル解析法を応用し得られた結果について述べた。本章では次のような知見が得られた。

- ・酸素吸着アモルファスシリコン表面に対する実効エネルギー損失関数において、酸素吸着に伴う表面プラズモン損失ピークの減少及びシフトが確認され、この表面プラズモン損失ピークの振る舞いを定性的ではあるが理論的に説明することに成功した。

- ・ Si 2p 及び O 1s XPS ソース関数に見られたピーク形状の変化及び酸素ピークの増加の間に相関が見られた。

以上の結果から、エネルギー損失の詳細な研究から極薄酸化膜形成過程における電子状態に関する知見が得られることが示唆される。また XPS ソース関数においては、得られた結果をもとにアモルファス表面における酸素吸着過程のモデルを提案した。

第 5 章では、これまで表面電子分光法におけるエネルギー損失に関する研究で用いられているモデルについて、それらモデル間で見られるエネルギー損失構造の差異について詳しく述べた。以上から、今後、スペクトルに見られるエネルギー損失構造のより詳細な議論を行うために必要な解析式の拡張、シミュレーションコードの開発等の提案を行った。

最後に今後の展望について述べる。

表面励起に関してはより現象を正確に理解するために、第 5 章で述べたようにスペクトル解析における Landau の取り扱いをより拡張すること及び、表面励起を考慮に入れたモンテカルロシミュレーションコードの開発が望まれる。これらにより、表面励起に関して実験・理論間のより詳細な検討が行えると確信している。

また、シリコン初期酸化表面に対して系統的に詳細なエネルギー損失に関する実験的・理論的議論を行うことにより表面での電子状態に関する知見が得られる。

XPS ソース関数においては、酸素吸着アモルファス表面に関して得られた結果が、Si(100) 表面での酸素吸着過程を理解する手がかりとなる。

後者 2 点は今後さらに薄膜化が進むであろう MOS デバイスにおけるゲート酸化膜の作製技術の確立のための新たな知見を与えるものと期待する。

謝辞

本研究は、志水隆一教授の御指導のもとに大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻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。大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻教授 川上則雄先生、教授 八木厚志先生、大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター教授 萩行正憲先生、大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻助教授 高井義造先生、物質・生命工学専攻助教授 笠井秀明先生には、本論文作製にあたり詳しくご検討いただき、有益な御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また、終始有益な御助言、御指導を賜りました志水研究グループ併任助教授 木内正人先生（大阪工業技術研究所）、学内講師 木村吉秀先生、助手 白永煥先生、ならびに現、豊田工業大学教授 上田一之先生、現、摂南大学助教授 井上雅彦先生に深く御礼申し上げます。

Oak Ridge National Laboratory 教授 R. H. Ritchie 先生には、電子のエネルギー損失の理論的取り扱いに関しまして詳しく御教授いただき、また同研究所滞在中の際には御助力をいただきました。深く御礼申し上げます。

シリコン表面の酸化に関しまして非常に有益な御討論、御助言を頂きました松下電子工業 丹羽正昭博士、原田佳尚氏、ならびに松下電器産業 井戸田健氏には厚く御礼申し上げます。

シリコン表面の物性について詳しく御議論頂きました Cornell 大学教授 T. N. Rhodin 先生には心より御礼申し上げます。また、Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Science 研究員 K. Tökési 博士には電子のエネルギー損失について御議論頂きました。厚く感謝いたします。

神戸製鋼 楠本栄典氏、藤井秀夫氏には XPS 測定装置使用の御許可を頂き、深く感謝いたします。

志水研究グループの諸先輩方、諸兄には、一方ならず御支援頂きました。丁澤軍博士（現、中国科学技術大学教授）には電子の散乱理論及びモンテカルロシミュレーションに関しまして詳しく御指導、御議論頂きました。深く感謝いたします。吉川英樹博士（現、無機材質研究所）には REELS-XPS スペクトル解析に関しまして御指導いただき、また終始御議論ならびにコメントを頂きました。ここに心から感謝いたします。姜熙載博士（現、忠北国立大学 教授）、国友新太博士（現、荏原製作所）、小粥啓子博士（現、名古屋大学 助手）、李春飛博士（現、無機材質研究所 特別研究員）、閔敬烈博士（現、Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.）、多留谷政良博士（現、三菱電機）、李壽燐博士（現、三星電管）、安藤俊行博士（現、三菱電機）、安野元英博士（現、島津製作所）、秋田知樹博士（現、大阪工業技術研究所）、麻畑達也博士（現、大阪大学 研究員）、色川芳宏博士（現、豊田中央研究所）、李炯益博士（現、延世大学）の各氏には、終始激励して頂きました。心から感謝いたします。

また志水研究グループ、大学院博士後期課程 松尾浩氏、周国富氏、三橋理一郎氏、宇津呂英俊氏、河野崇史氏、大学院博士前期課程、川崎忠寛氏、久世真史氏、近藤明生氏、高真祐氏には終始暖かく激励していただきました。ここに御礼申し上げます。また、大信正紀氏（現、

オルガノ)、開原義之氏(現、豊田自動織機製作所)、大場紀子氏(現、シャープ)、田村仁志氏(現、横河電機)、鈴木庸介氏(現、NEC)、永田貴則氏(現、コマツ)、佐藤誠氏(現、日立メディコ)、小林信高氏(現、三菱電機)には暖かい激励を頂き、深く感謝いたします。この他、志水研究グループ皆様方の暖かい激励、御協力に心より感謝いたします。

研究室秘書 松下良子氏には、本研究を進めるにあたり、事務的な面で御協力を頂きました。心から御礼申し上げます。

最後に、本研究を進めるにあたり、日本学術振興会より特別研究員として御支援を賜りました。ここに記して謝意を表します。

発表論文リスト

- [1] “Angular Distribution of Sputtered Particles Ejected from Pure Cu, Pt and Cu-Pt alloy under 3 keV Ar⁺ Ion Bombardment”
T. Nagatomi, K. Y. Min and R. Shimizu
Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 6675 (1994).
- [2] “Monte Carlo Simulation of Background in AES: A comparison with Experiment”
Z.-J. Ding, T. Nagatomi, R. Shimizu and K. Goto
Surf. Sci. **336**, 397 (1995).
- [3] “Data Base for Surface Loss Function Derived by Extended Landau Formulation”
T. Nagatomi, H. Yoshikawa, Z.-J. Ding and R. Shimizu
Surf. Anal. **1**, 157 (1995).
- [4] “Determination of New Energy Loss Functions as Applied to Analysis of Si 2p XPS Spectra”
T. Nagatomi, Z.-J. Ding and R. Shimizu
Surf. Sci. **359**, 163 (1996).
- [5] “Energy Losses of Swift Protons to Hydrogen Atoms”
K. Tökési, R. H. Ritchie, T. Nagatomi and R. Shimizu
Proceedings of the International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'97 (Maui, Hawaii, USA, 23-28 November, 1997) pp106.
- [6] “Energy Loss Functions for Electron Energy Loss Spectroscopy”
T. Nagatomi, K. Tökési, R. Shimizu and R. H. Ritchie
Proceedings of the International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '97 (Maui, Hawaii, USA, 23-28 November, 1997) pp372.
- [7] “Determination of Effective Energy Loss Functions And X-ray Photoelectron Spectroscopy Source Functions for Si 2p Photoelectrons from Clean Si(111), Oxygen-Adsorbed Si(111) And SiO₂ Surfaces”
T. Nagatomi, T. Kawano and R. Shimizu
J. Appl. Phys. **83**, 8016 (1998).
- [8] “New Energy Loss Functions for 1 keV Electrons Incident on Clean and Oxygen-Adsorbed Si(111) Surfaces”
T. Nagatomi, T. Kawano, H. Fujii, E. Kusumoto and R. Shimizu
Surf. Sci. (*accepted for publication*)