

## 絶対オージェスペクトルを用いた表面励起効果の解明

永富 隆清<sup>a,\*</sup>, 後藤 敬典<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学 大学院工学研究科 生命先端工学専攻 物質生命工学講座  
〒565-0871 吹田市山田丘2-1

<sup>b</sup>産業技術総合研究所 中部センター  
〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2266-98

\*nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

(2006年7月21日受理; 2006年10月30日掲載決定)

絶対オージェスペクトルの弾性散乱ピーク近傍(エネルギー損失量: 0~100 eV)は絶対反射電子エネルギー損失分光法(REELS: reflection electron energy loss spectroscopy)スペクトルに相当する。この絶対REELS スペクトル解析により、非弾性散乱平均自由行程(IMFP: inelastic mean free path)と表面励起パラメータ(SEP: surface excitation parameter)を絶対値で同時に決定できるREELS スペクトル解析法を提案した。提案した解析法と絶対REELS スペクトルを用いて300から3000 eVの電子に対するNiのIMFPとSEPを決定した。絶対REELS スペクトルの解析により求めたIMFPはTPP-2Mの式を用いて計算したIMFPとよい一致を示した。SEPについては、Chen型のSEPの式へフィッティングして経験式を導出した。これらの結果から、本解析法が中エネルギー電子に対するIMFPとSEPを求めるのに有効であることを確認した。

## Study on Surface Excitations using Absolute Auger Electron Spectra

T. Nagatomi<sup>a,\*</sup> and K. Goto<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University  
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>b</sup>AIST Chubu, 2266 Anagahora, Shimo-Shidami, moriyama-ku, Nagoya, Aichi 463-8560, Japan

\*nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

(Received: July 21, 2006; Accepted: October 30, 2006)

An analytical approach was proposed for simultaneously determining an inelastic mean free path (IMFP) and a surface excitation parameter (SEP) with absolute units from absolute reflection electron energy loss spectra (REELS) appearing near the elastic peak in absolute Auger electron spectra. The approach was applied to the REELS spectra measured for Ni using 300 to 3000 eV electrons, and the IMFPs and SEPs were determined. The IMFPs determined by the present approach showed good agreement with those calculated using the TPP-2M predictive equation and the theoretical IMFPs calculated from the optical data. The Chen-type predictive equation for calculating the SEPs in Ni was proposed. The present results confirmed that the applicability of the proposed approach for determining the IMFP and SEP with absolute units for medium-energy electrons, which is important for quantification using surface electron spectroscopies.

## 1. はじめに

オージェ電子分光法(AES: Auger electron spectroscopy)やX線光電子分光法(XPS: x-ray photoelectron spectroscopy), 反射電子エネルギー損失分光法(REELS: reflection electron energy loss spectroscopy)によって実験的に得られたスペクトルの定量的な解析には, 中エネルギー電子と固体の非弾性散乱過程の定量的な理解が不可欠である. バルク内での非弾性散乱によるピーク強度の減少の程度を表す非弾性散乱平均自由行程(IMFP: inelastic mean free path)は, スペクトルの定量解析において重要なパラメータの一つである. 最も広く用いられているIMFPの一つがTPP-2Mの式で計算したIMFP [1-5]である. このTPP-2Mの式で与えられるIMFPを実験的に検証するために, 弾性ピーク電子分光法(EPES: elastic peak electron spectroscopy)が有力な手法として用いられている[6,7]. 近年, 表面近傍に局在した励起モード, いわゆる表面励起によるエネルギー損失過程が, 非弾性散乱過程において重要な役割を果たしており, EPESにおいて表面励起による著しい弾性ピーク強度の減少が起きていることが報告されている[8]. さらにこれらの事実は, 表面電子分光法を用いた定量分析において, 表面励起による弾性ピーク強度の減少に対する補正が必要であることを示唆している. 実験的にIMFPを求めるために行われたEPESを用いた研究のいくつかでは, これまでに報告されている表面励起パラメータ(SEP: surface excitation parameter)に対する式を用いて, 表面励起による弾性ピーク強度の減少に対する補正が行われている[9,10]. しかしながら, EPES解析により得られるIMFPの値は, 表面励起効果の補正に用いられるSEPの値に依存する. このように, IMFPに加えSEPもまた正確な定量分析を行うために重要な因子である.

定量分析には表面励起現象の理解が不可欠なことから, 中エネルギー電子の表面励起現象に関する理論的・実験的研究が精力的に行われてきた[11-16]. 最近では, EPES解析を用いたSEPの実験的導出も行われている[8]. SEPを実験的に決めるもう一つの方法がREELSスペクトルに見られるバックグラウンド(エネルギー損失構造)の解析である[17-19]. しかしながら, EPES解析, バックグラウンド解析, どちらの手法を用いてSEPを求める場合にもIMFPの値が既知である必要があり, 実験的に導出されるSEPの値は解析に用いるIMFPの文献値に依存する.

物理的な観点から言うと, 最も有効な手法はIMFPとSEPの同時決定である. そこでこれまでに, IMFPとSEPを絶対値で同時に決定できる絶対REELSスペクトル解析法を提案した[20]. 提案した解析法は, 固体中での荷電粒子の輸送を記述するLandauの取り扱い[21]を基本としており, バルク及び表面励起を含む非弾性衝突を $n$ 回被った電子による成分にREELSスペクトルの応答関数を自己無撞着にデコンボリューション(分離)することでIMFPとSEPを絶対値で決定する. 以下, 本解析法と得られた結果について概説する.

## 2. 実験

本研究で解析したREELSスペクトルは, 著者の一人(K. Goto)によって開発された円筒鏡型分析器(CMA: cylindrical mirror analyzer)を用いて測定したスペクトルである[22]. 試料はNi多結晶で, 表面は200-300 eVのAr<sup>+</sup>イオンで清浄化した. 一次電子の入射エネルギーは300-3000 eV, ビーム電流は全ての測定で1  $\mu$ Aである. 一次電子の入射角度は試料表面垂直, 検出角は $42.3 \pm 6^\circ$ である. 実験の詳細は文献[8]に述べられている.

## 3. 理論

基本となるLandauの式は, 電子の軌道の曲がりが無視できる(軌道が直線)条件下での固体中での電子の輸送を記述しており[21], 弾性散乱による進行方向の変化を考慮することで拡張できる[23-25]. 本研究では, 表面励起によるエネルギー損失過程を考慮するために, 以下に述べる2つの仮定のもと, Landauの式を更に拡張した.

(i) 表面励起現象は, 電子が固体表面を横切る時のPoisson過程に従う.

(ii) SEPと微分SEP(DSEP: differential SEP)は入射・放出電子が表面を横切る際の電子の運動方向と表面垂直方向の間の角度 $\theta$ に依存する. この $\theta$ 依存性は $\cos^{-1}\theta$ で記述できる.

これら仮定により, 拡張Landau理論はフーリエ空間において次式で与えられる[20].

$$J(s) = F(s) \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m [\lambda_b K_b(s)]^m \sum_{l=0}^{\infty} P_s^{\text{total}J} [K_s^{\text{in}}(s)/P_s^{\text{in}}]^l \quad (1)$$

ここで $J(s)$ と $F(s)$ はREELSスペクトル $J(E)$ と入射電子のエネルギー分布 $F(E)$ のフーリエ変換である.  $m$ の和に関する $\Sigma$ 項はバルク中での電子輸送, 即ち

弾性散乱による進行方向の変化とバルク励起によるエネルギー損失過程を記述する.  $\lambda_b$  は IMFP,  $K_b(s)$  は微分非弾性散乱断面積(DIMFP: differential inverse mean free path)  $K(\Delta E)$  のフーリエ変換,  $\Delta E$  はエネルギー損失である.  $m$  は信号電子が固体中で被るバルク励起の回数,  $\alpha_m$  は電子が固体中で  $m$  回のバルク励起を被る確率である.

$l$  の和に関する  $\Sigma$  項は表面励起によるエネルギー損失過程を記述し,  $l$  は電子が REELS において入射・放出の際に被る表面励起の回数である.  $P_s^{\text{in}}$  は入射電子に対する SEP,  $K_s^{\text{in}}(s)$  は入射電子に対する DSEP  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)$  のフーリエ変換であり, SEP と DSEP は次式を満たす.

$$1 = (P_s^{\text{in}})^{-1} \int_0^{E_0} K_s^{\text{in}}(\Delta E) d(\Delta E), \quad (2)$$

ここで  $E_0$  は電子のエネルギーである.  $P_s^{\text{total},l}$  は電子が  $l$  回の表面励起を被る確率で, その物理的イメージは以下の通りである. 表面励起は表面近傍で起こる現象で励起が起きる確率は電子が表面を横切る瞬間が最も高く, 表面からバルク内あるいは真空側へ向かって励起確率が指数関数的に減少する. この表面励起が起きる領域は表面から  $\sim 1$  nm 程度である. この領域を電子が通る間は表面励起が起きる可能性があり, 確率は低いものの電子がこの領域を通り抜ける間に表面励起を複数回起こす確率が存在し, これが  $P_s^{\text{total},l}$  で表される.

REELS スペクトルを絶対値で解析するために,  $F(E)$  は REELS スペクトル  $J(E)$  の弾性散乱ピークから決める.  $J(E)$  に対しては, 光の透過率から見積もった CMA の透過関数[8]の補正を行う.  $F(E)$  と  $J(E)$  を用いて(1)式の逆フーリエ変換を行うことで, 1 個の入射電子に対するエネルギー損失分布を与える応答関数  $R(\Delta E) = \text{FT}^{-1}[J(s)/F(s)]$  が求まる.  $\alpha_m$  と  $\lambda_b K_b(\Delta E)$  が分かれば, コンボリューション理論に基づいて,  $R(\Delta E)$  を  $m$  回のバルク励起及び  $l$  回の表面励起に相当する成分に解析的にデコンボリューション(分離)することができ, 表面励起過程を記述する全てのパラメータ  $P_s^{\text{total},l}$ ,  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)$  及び  $P_s^{\text{in}}$  を決定することができる.

$R(\Delta E)$  のデコンボリューションでは, 最初に,  $\lambda_b$  に依存しない規格化された DIMFP  $\lambda_b K_b(\Delta E)$  と検出された電子に対する走行長分布  $d\eta/dx$  を計算する. まず  $K_b(\Delta E)$  を Ritchie-Howie のアルゴリズム[26]をもとにした Penn のアルゴリズム[27]と光学定数[28]を用いて誘電応答理論[29]により計算する. 次に  $K_b(\Delta E)$

をエネルギー損失に関して積分して  $\lambda_b$  を計算し,  $K_b(\Delta E)$  と  $\lambda_b$  の積により  $\lambda_b K_b(\Delta E)$  を求める.  $d\eta/dx$  は, 弾性散乱による軌道の変化のみ考慮した Monte Carlo(MC)シミュレーションにより計算する. 弾性散乱過程は, Thomas-Fermi-Dirac ポテンシャルを用いて計算した Mott 断面積[30-32]により記述した.  $\alpha_m$  は  $d\eta/dx$  と光学定数を用いて得られた IMFP から

$$\alpha_m = \int_0^\infty \frac{d\eta}{dx} \frac{1}{m!} \left( \frac{x}{\lambda_b} \right)^m \exp\left(-\frac{x}{\lambda_b}\right) dx \quad (3)$$

を用いて計算した. このようにして,  $R(\Delta E)$  のデコンボリューションにより  $P_s^{\text{in}}$  と  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)$  を決定できる. しかしながら, 解析のこの段階で得られる  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)$  と  $P_s^{\text{in}}$  は物理的に定義される(2)式を満たさない. そこで解析の次の段階として,  $\lambda_b$  を変更して  $P_s^{\text{in}}$  と  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)$  をもう一度導出する.  $\lambda_b$  の変更と  $P_s^{\text{in}}$  と  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)$  の導出を,  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)$  と  $P_s^{\text{in}}$  が(2)式を満たすまで反復法により繰り返すことで, 最終的に  $\lambda_b$ ,  $P_s^{\text{in}}$  と  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)$  が自己無撞着に決まる. 結果的に, 本手法では, 物理的な矛盾なしに IMFP と SEP を決定することができる.

#### 4. 結果と考察

表面励起とバルク励起がどの程度エネルギー損失スペクトルに寄与しているか調べることは興味深いことである. Fig. 1 はその一例で,  $m$  回のバルク励起及び  $l$  回の表面励起による成分へ応答関数をデコンボリューションした結果である. 1 回のバルク励起による成分(b1)の 1 回の表面励起による成分(s1)に対する比が, 入射エネルギーに依存していることが分かる. 表面励起によるエネルギー損失過程は低エネルギー電子に対してより顕著である. なお, 成分 s1 は規格化された DSEP,  $K_s^{\text{in}}(\Delta E)/P_s^{\text{in}}$ , と  $\alpha_0 P_s^{\text{total},l}$  の積に相当する[(1)式において  $m=0$  and  $l=1$ ].

Fig. 2 は本 REELS 解析法により得られた IMFP  $\lambda_{\text{pres}}$ , TPP-2M の値  $\lambda_{\text{TPP}}[1]$  と光学定数を用いて計算した値  $\lambda_{\text{opt}}[26-29]$  を示している. 比較のために,  $\lambda_{\text{pres}}$  の  $\lambda_{\text{TPP}}$  との % 差,  $100(\lambda_{\text{pres}} - \lambda_{\text{TPP}})/\lambda_{\text{TPP}}[7]$ , もあわせて示してある. 本研究で IMFP を導出した入射エネルギーの範囲では, 低エネルギー領域では % 差が正であり, 高エネルギー領域では % 差が負であることが分かる.  $\lambda_{\text{pres}}$  と  $\lambda_{\text{TPP}}$  の 2 乗平均(RMS: root-mean-square)差,  $\{\Sigma(\lambda_{\text{pres}} - \lambda_{\text{TPP}})^2/r\}^{1/2}$  ( $r$  は IMFP のデータ数)[7], は  $3.1 \text{ \AA}$  と得られた. この RMS 値は, 本研究において絶対値で決定した IMFP と TPP-2M の値がよく一致することを示しており, 本解析法が IMFP の実験的決定

法として有効であることを確認した。

本 REELS 解析法では、IMFP と同時に SEP も絶対値で決定できる。Fig. 3 は REELS 解析により決定した SEP であり、いくつかの計算式と比較してある。Fig. 3 の SEP は入射・放出電子に対する SEP の和として与えられる全 SEP である。本解析により得られた SEP と計算値との比較により、本研究で得られた SEP が低エネルギー及び高エネルギー領域では Oswald の式[33]、中エネルギー領域では Gergely 等によって報告されている Ni に対する物質パラメータ [10]を用いて計算した Chen の式[34]により得られる SEP に近いことが分かる。本研究で得られた SEP を Chen 型の式[34]、

$$P_s = \frac{a}{\sqrt{E_0}} \left( \frac{1}{\cos\theta_{in}} + \frac{1}{\cos\theta_{out}} \right) \quad (4)$$

へフィッティングすることで、Fig. 3 に太線で示すように  $\alpha=4.3$  ( $eV^{1/2}$ ) (RMS: 0.038) が求まる。

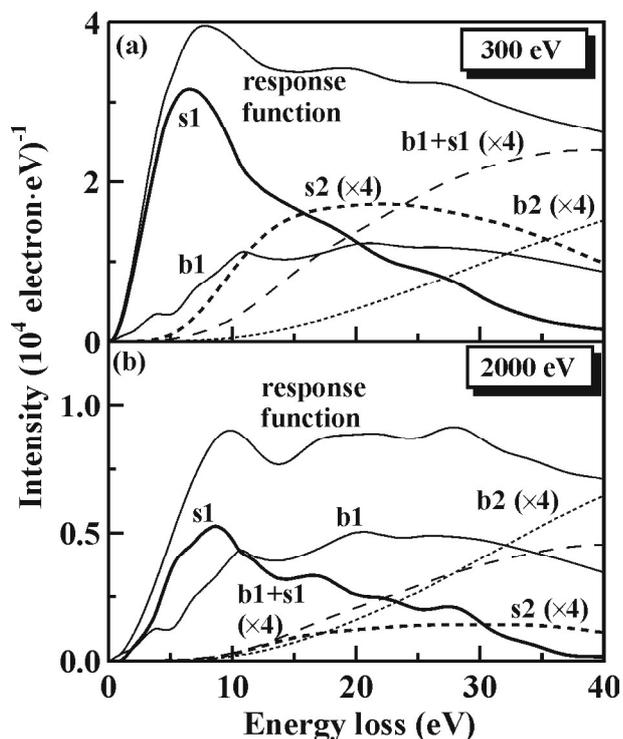


Fig. 1 Deconvolution of response functions of REELS spectra into each component due to  $m$ -fold bulk and  $l$ -fold surface excitation events at the primary energies of (a) 300 and (b) 2000 eV. Thin solid (b1) and thick solid (s1) lines correspond to single bulk ( $m=1$  and  $l=0$ ) and single surface ( $m=0$  and  $l=1$ ) excitation events. Thin dotted (b2), thick dotted (s2) and broken (b1+s1) lines represent the components due to two-fold bulk ( $m=2$  and  $l=0$ ), two-fold surface ( $m=0$  and  $l=2$ ), and single bulk and single surface ( $m=1$  and  $l=1$ ) excitation events, respectively. The components satisfying  $m+l=2$  are multiplied by a factor of 4.

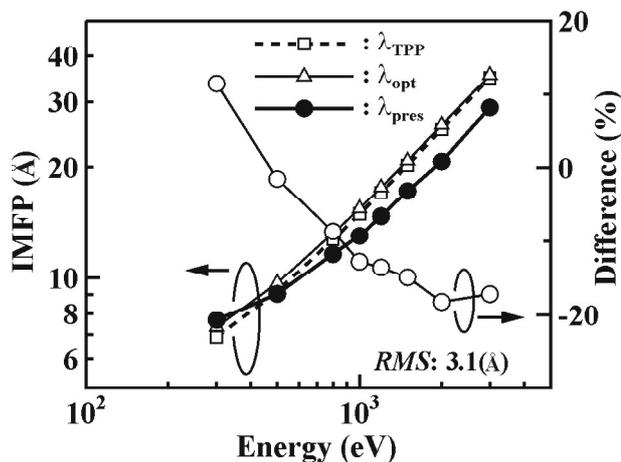


Fig. 2 IMFPs for Ni determined by the present absolute REELS analysis.  $\lambda_{pres}$ : The present IMFP,  $\lambda_{TPP}$ : The IMFP calculated by the TPP-2M equation, and  $\lambda_{opt}$ : The IMFP calculated using the optical data. Open circles represent the percentage difference of  $\lambda_{pres}$  from  $\lambda_{TPP}$ . RMS is the rms difference of  $\lambda_{pres}$  from  $\lambda_{TPP}$ .

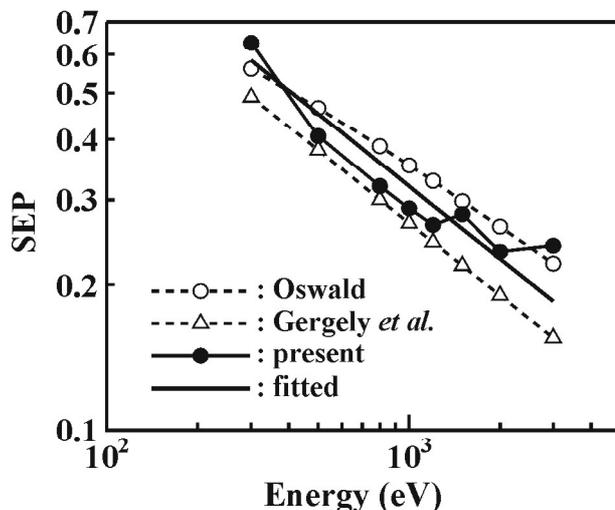


Fig. 3 SEPs for Ni obtained by the present analysis (solid circles). For comparison, the SEPs calculated using the Oswald's equation [33] (open circles) and the Chen's equation [34] (open triangles) with the material parameter proposed for Ni by Gergely *et al.* [10] are also shown. Thick solid line is the fitted curve [Eq. (4)].

## 5. まとめ

以上、IMFPとSEPを絶対REELSスペクトル解析により同時に決定する解析法と、得られた結果について概説した。絶対値で決定したIMFPはTPP-2Mの値とよい一致を示した。SEPに関するChenの式に含まれる物質パラメータについて、Niに対する値を提案した。以上の結果から、絶対REELSスペクトル解析法が、IMFPとSEPを実験的に絶対値で決定するのに有効な手法であることを確認した。

## References

- [1] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 911 (1991).
- [2] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 927 (1991).
- [3] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **20**, 77 (1993).
- [4] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- [5] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **36**, 1 (2004).
- [6] G. Gergely, *Prog. Surf. Sci.* **71**, 31 (2002).
- [7] C. J. Powell and A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 19 (1999).
- [8] S. Tanuma, S. Ichimura, and K. Goto, *Surf. Interface Anal.* **30**, 212 (2000).
- [9] J. Zemek, P. Jiricek, B. Lesiak, and A. Jablonski, *Surf. Sci.* **531**, L335 (2003).
- [10] G. Gergely, M. Menyhard, S. Gurban, J. Toth, and D. Varga, *Surf. Interface Anal.* **36**, 1098 (2004).
- [11] Y. F. Chen and Y. T. Chen, *Phys. Rev. B* **53**, 4980 (1996).
- [12] C. M. Kwei, C. Y. Wang, and C. J. Tung, *Surf. Interface Anal.* **26**, 682 (1998).
- [13] T. Nagatomi, R. Shimizu, and R. H. Ritchie, *Surf. Sci.* **419**, 158 (1999).
- [14] Z. J. Ding, H. M. Li, Q. R. Pu, Z. M. Zhang, and R. Shimizu, *Phys. Rev. B* **66**, 085411 (2002).
- [15] W. S. M. Werner, C. Eisenmenger-Sittner, J. Zemek, and P. Jiricek, *Phys. Rev. B* **67**, 155412 (2003).
- [16] F. Yubero and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **71**, 045414 (2005).
- [17] W. S. M. Werner, W. Smekal, C. Tomastik, and H. Störi, *Surf. Sci.* **486**, L461 (2001).
- [18] W. S. M. Werner, *Surf. Sci.* **526**, L159 (2003).
- [19] G. Gergely, M. Menyhard, S. Gurban, A. Sulyok, J. Toth, D. Varga, and S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **33**, 410 (2002).
- [20] T. Nagatomi and K. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 224107 (2005).
- [21] L. Landau, *J. Phys. (Moscow)* **8**, 201 (1944).
- [22] K. Goto, N. Sakakibara, and Y. Sakai, *Microbeam Anal.* **2**, 123 (1993).
- [23] H. Yoshikawa, Y. Irokawa, and R. Shimizu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1984 (1995).
- [24] T. Nagatomi, T. Kawano, and R. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **83**, 8016 (1998).
- [25] T. Nagatomi, R. Shimizu, and R. H. Ritchie, *J. Appl. Phys.* **85**, 4231 (1999).
- [26] R. H. Ritchie and A. Howie, *Phil. Mag.* **36**, 463 (1977).
- [27] D. R. Penn, *Phys. Rev. B* **35**, 482 (1987).
- [28] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, New York, 1985).
- [29] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids* (W. A. Benjamin, New York, 1964).
- [30] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford, London, 1965) 6th ed.
- [31] Y. Yamazaki, Ph.D Thesis, *Osaka University*, (1977).
- [32] S. Ichimura and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **112**, 386 (1981).
- [33] R. Oswald, Ph.D Thesis, *Eberhard-Karls-Universität, Tübingen*, (1992).
- [34] Y. F. Chen, *Surf. Sci.* **519**, 115 (2002).