

講義

Tougaard の非弾性散乱計算の実際

荒井 正浩

住友金属工業(株) 総合技術研究所

〒660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8

(2001年1月25日受理)

バックグラウンド除去法としてよく知られている Tougaard 法は、スペクトル解析法「QUASES-Tougaard 法」として、光電子スペクトルから表面ナノ構造を決定する有効な手段でもある。本稿では、この解析法に必要な知識を簡単にまとめた。さらに、この解析法の適用例として、28mol.%Cr 鋼表面に形成させた酸化物の形態を解析した結果を紹介した。

The Practice of QUASES- Tougaard Method

Masahiro ARAI

Corporate R&D Labs.,

Sumitomo Metal Industries, Ltd

1-8, Fuso-cho Amagasaki, 660-0891 Hyogo, JAPAN

e-mail: masahiro@pca.amaken.sumikin.co.jp

(Received January 25, 2001)

This paper briefly introduced the QUASES- Tougaard method, which is a powerful tool for quantitative analysis of surface nano- structures from peak shape and background of photoelectron spectra. A practice of the method was done for analyzing the morphology of oxide formed with various oxygen dose up to 500 Langmuir on the surface of Fe-28mol.% Cr alloy. Spectra, obtained from annealed and oxidized surface, were successfully reconstructed by the method using standard spectra, obtained from pure iron, pure chromium and chromium oxide. The parameter sets of surface structure, obtained as a result of reconstruction, suggest that oxide forms small islets directly on substrate (the growth mechanism is Volmer- Weber type).

1. はじめに

1.1. バックグラウンド発生過程

固体内で発生した電子は、固体表面から放出されるまでに、固体を構成する原子により散乱を受ける。固体内で発生した光電子が、スペクトル上でピークとして観測される(ピーク強度に寄与する)ためには、弾性的に放出される必要があり、その脱出深さは $1 \sim 3\text{nm}$ 、高々、非弾性散乱平均自由行程 λ (Inelastic Mean Free Path)の3倍、 3λ 程度である。一方、バックグラウンドとしてピークより低運動エネルギー側(高束縛エネルギー側)に観測される電子は、非弾性散乱されて放出され、その脱出深さは $5\lambda \sim 10\lambda$ 程度にまで及ぶ [1]。

1.2 バックグラウンドに含まれる情報

深さ方向の分布が異なる場合に得られる Cu 2p スペクトル [2] を Figure 1 に示す。観測対象の元素が表面に偏析している場合 (Figure 1a) には、バックグラウンドの強度は全体に低くなる。逆に、下層として存在するような場合 (Figure 1d) には、バック

グラウンドの強度は全体に高くなる。

このようなバックグラウンドの変化は、日常の分析の現場でも経験され、また定性的にも理解されるであろう。

バックグラウンドを構成する電子は、固体内を通過する過程で非弾性散乱を受ける。したがって、そのプロファイルは、電子の発生位置(表面からの深さ)、通過した媒質に関する情報を反映していることになる。適切な物理モデルに基づき、スペクトル全体(ピークとバックグラウンド)を解析することにより、バックグラウンドに含まれる“情報”を抽出することがスペクトル解析(あるいはバックグラウンド解析)の本質である。

1.3 バックグラウンド処理法

通常、バックグラウンドを「処理する」と言えば、「除去する(subtract, remove)」ことを意図する。これは、光電子ピーク強度(面積)を算出して定量計算に供したり、ピーク分離することを目的としているためである。しかし、バックグラウンドを除去した時点で、バックグラウンドに含まれる情報を捨て去ることにもなる。

代表的なバックグラウンド除去法とその特徴をまとめて Table 1 に示す。また、各除去法を Au 4d 光電子スペクトルに対して適用した例を Figure 2 に示す。このように、除去法に依存してバックグラウンドのプロファイルは大きく異なる。しかし、均質な試料であれば、得られる定量値の精度はバックグラウンド除去法に大きく依存しない。さらに、バックグラウンド除去の精度を上げても、定量計算(相対感度係数法)の精度が十分でないため、結果として得られる定量値の精度が上がらない。これらの事実と簡便性を勘案して、分析の現場では、バックグラウンド除去法として Shirley 法や直線法が用いられることが多い。バックグラウンドを除去する目的だけのために、敢えて Tougaard 法を選択することは稀であろう。

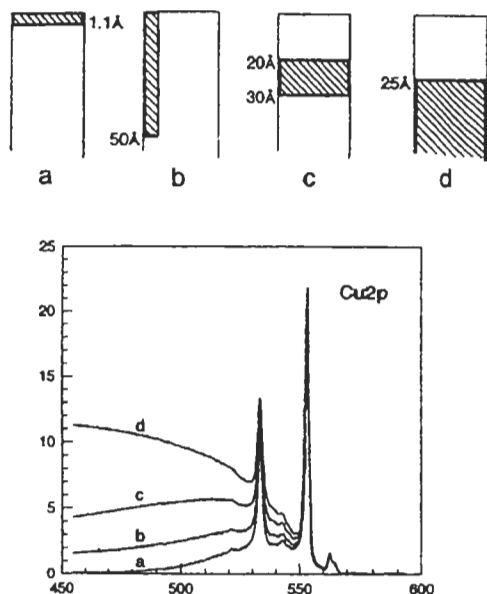


Figure 1 Cu 2p XPS spectra from various depth distribution [2]. Cu is distributed in the hatched area of the model above. Intensity of spectra are normalized by the $2p_{3/2}$ peak intensity.

Table 1 Characteristic of the popular background-subtraction algorithm for photoelectron spectra

Algorithm	Characteristic
Tougaard	<ul style="list-style-type: none"> - taking the <u>theoretical model</u>* into account: "background caused by inelastic loss processes" - requires <u>complicated</u> calculation - profile is <u>not affected</u> by the start/end set of points
Shirley (Integral/Non-Linear)	<ul style="list-style-type: none"> - based on a model under the <u>assumption</u> (not valid): "each unscattered electron is associated with a flat background of losses" - requires relatively <u>simple</u> calculation (usually requires iteration) - profile is <u>strongly affected</u> by the start/ end set of points
Straight line (Linear)	<ul style="list-style-type: none"> - no theoretical model (<u>crude</u>) - quite <u>simple</u> calculation - profile is <u>strongly affected</u> by start/ end set of points

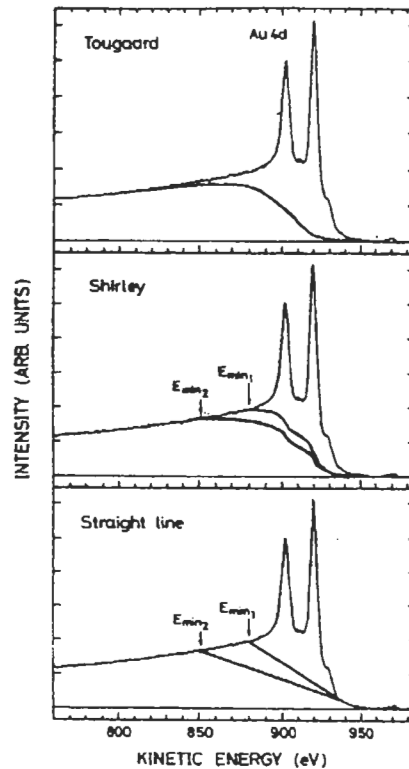


Figure 2 Au 4f photoelectron spectrum with background profile calculated using Tougaard, Shirley algorithm and straight line [3].

2. スペクトル解析の実践

2.1 スペクトル解析ツール

Tougaard は、自らが提案した XPS スペクトルのバックグラウンド計算アルゴリズム [4] を、スペクトル解析へと発展させた [5]。QUASES™ (Quantitative Analysis of Surface Electron Spectra) と名付けられた解析ツールは、ソフトウェア・パッケージとして市販されており [6]、比較的簡便にスペクトル解析ができる環境が提供されている。

2.2 解析に必要なパラメータ

QUASES あるいは QUASES- Tougaard 法では、非弾性散乱過程を記述するために、非弾性散乱平均自由行程と、微分非弾性散乱断面積 (Differential Inelastic Scattering Cross-section) $K(T)$ が用いられる。非弾性散乱平均自由行程は、例えば、Tanuma らの与える式 [7] により

見積もることが可能である。一方、微分非弾性散乱断面積 $K(T)$ は、電子が非弾性散乱を受け、運動エネルギーを T だけ失う確率を与える。Tougaard は、銅、銀、金の断面積を二つのパラメータで近似した、汎用断面積関数 (Universal Cross-section) を与えており、簡便にはこれを適用する。しかし、Al、Si などの軽元素や、遷移元素などでは、汎用断面積関数が必ずしもよい近似を与えない。このような場合には、元素毎に実測した反射電子エネルギー損失分光 (REELS) スペクトルから個別に断面積を求めるも行われる [8]。実測した REELS スペクトル (入射電子の運動エネルギー 990 eV、パスエネルギー 25 eV) から求めた純鉄、純クロム、クロム酸化物の微分非弾性散乱断面積を、Figure 3 に示す。

解析では、さらに、試料に関する 3 つのパラメータを最適化する。そのうち 2 つは、解析対象の元素

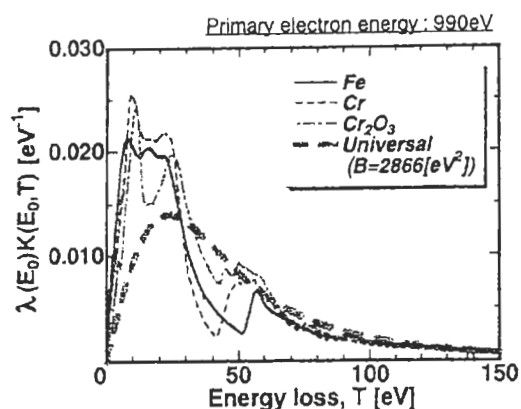


Figure 3 Differential inelastic scattering crosssection of iron, chromium and chromium oxide, calculated from REELS spectrum; comparison with the 2-parameter universal crosssection with $B=2866[eV^2]$, $C=1643[eV^2]$

の分布、すなわち試料の表面構造を規定するパラメータである。これら 2 つのパラメータにより、深さ方向分布関数 (Depth Distribution Function, DDF) $c(x)$ が、一義的に決定される。QUASES で利用可能な深さ方向分布関数と表面構造を規定するパラメータを、まとめて表 2 に示す。もう 1 つのパラメータは、原子密度である。

対象の光電子ピークとその低運動エネルギー側 100eV 程度のバックグラウンド領域が、解析対象エネルギー領域となる。この領域へ他のピークやバックグラウンドの重なりが避けられない場合には、標準スペクトルを利用して、任意の DDF からスペクトルを再構成する方法 (generation、reconstruction) も選択できる。

3. スペクトル解析例

ここでは、高クロム鋼の清浄表面における初期酸化層成長挙動の解析結果 [9] を紹介する。

3.1. 実験

【試料】 Fe-28.3mol.%Cr なる 2 元合金 (窒素 0.0047%、炭素 0.0046%、酸素 0.11% [いずれも mol.%] を不純物として含有) を溶製し、熱延板を作製した。ここから、直径 30mm の円板を切り出し、鏡面研磨で厚さ 1mm に仕上げた。この表面を、超高真空中で Ar イオンスパッタリングと加熱により清浄化し、888K (615°C) \pm 3K、酸素分圧 2.3×10^{-6} Pa の雰囲気中で酸化させた。なお、この条件下では、母材中 Cr のみ酸化することを確認した。酸素を導入する時間を種々変化させ、最大 500L (L は Langmuir, $1L=1 \times 10^{-6}$ Torr·s = 1.3×10^{-4} Pa·s) の酸素を超高真空内へ導入し、酸化程度の異なる試料を作製した。

【測定】 X 線源には非単色化 Al $K\alpha$ 線を使用した。また、エネルギー分析器には VG 製 CLAM100 を使用し、パスエネルギーは 200eV とした。

【解析】 Cr 2p ピークと O 1s バックグラウンド、Fe 2p ピークと Cr 2s ピークが重なり合うため、純鉄、純クロム、クロム酸化膜から得られたスペクトルを標準スペクトルとして、運動エネルギー領域 600eV から 1000eV までのスペクトルを再構成した。解析に適用した表面構造モデルと深さ方向分布関数を Figure 4 に示す。ここで、微分非弾性散乱断面積には、純鉄の REELS スペクトルから計算したもの

Table 2 Depth distribution Functions supported by QUASES and parameters required for definition of surface structure

Depth distribution function	Parameters for definition of surface structure
Rectangular [buried]	Upper and lower limit of depth, (x_1, x_2)
Island Growth/ overlayer	Height and coverage of overlayer, (h, θ) *: multiple overlayers are supported
Island Growth/ substrate	Height and coverage of overlayer, (h, θ) *: multiple overlayers are supported
Exponential	Surface concentration and attenuation depth (c_s, d) *: bulk concentration (c_0) can be defined
Delta	Depth and thickness of the layer (x, w)

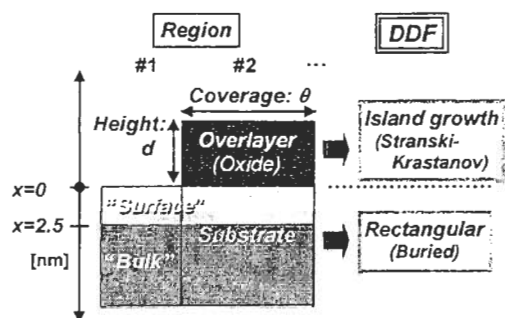


Figure 4 Surface structure model and depth distribution function applied.

(Figure3)を用いた。

3.2. 結果

スペクトル解析例を Figure 5、Figure 6 に示す。加熱のままの表面 (Figure 5) では、クロムが表面に偏析しているモデルにより測定スペクトルが再現された。窒素 (N 1s) のピークも認められた。R.Dennertら [10] は同様の現象を報告しており、CrN が表面に生成していると推定される。

酸素導用量 20L の表面 (Figure 6) では、高さ 3nm、被覆率 0.25 の島状酸化層が表面に存在するモデルにより、測定スペクトルが再現された。

このようにして、種々の酸化程度の表面から得られた XPS スペクトルを解析し、得られた表面酸化層の構造を規定する二つのパラメータ、高さ d と被覆率 θ を酸素導用量に対して整理した結果を Figure 7 に示す。酸化層は Cr_2O_3 として島状に成長すると考えられた。酸素導用量 100L 以上では、相対的に厚い新たな酸化物の島 (Region #3) を考慮する必要がある。しかし、酸化層に覆われない表面 (CrN で覆われていると推定) も存在することから、成長挙動は Volmer-Weber 型であると考えられた。被覆率を 1 として換算した平均酸化層厚は、酸素導用量、すなわち、酸素導入時間に比例して増加する傾向が認められた。これは、酸化反応が、表面反応に律速されていることを示唆している。この表面反応としては、酸素分子の吸着あるいは原子への解離反応が推定される。

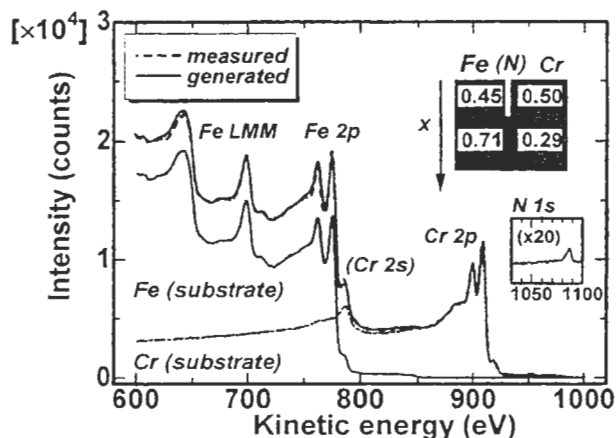


Figure 5 Result of Spectrum reconstruction; measured spectrum is generated by QUASES using standard spectra obtained from pure iron, chromium and chromium oxide. Specimen: sputter-cleaned and then annealed at 884K for 1800s in the pressure of 4×10^{-7} Pa.

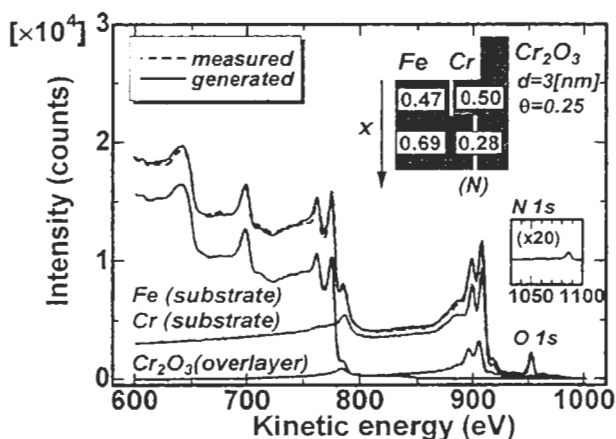


Figure 6 Result of Spectrum reconstruction; measured spectrum is generated by QUASES using standard spectra obtained from pure iron, chromium and chromium oxide. Specimen: sputter-cleaned, annealed at 884K for 1800s in the pressure of 4×10^{-7} Pa and then oxidized with an oxygen dose of 20 Langmuir (partial pressure: 2.3×10^{-6} Pa).

4. まとめ

QUASES- Tougaard 法が XPS スペクトルのバックグラウンド除去の一手法にとどまらず、バックグラウンドに含まれる情報を有効に活用するスペクトル解析の強力なツールであることを、本稿により御理解頂ければ幸いである。そのために、厳密さ、正確さを欠いた表現がある点は御容赦願いたい。

【参考文献】

- 1) S.Tougaard: *Surf. Interf. Anal.* 26, 249 (1998).
- 2) S.Tougaard: *J. Vac. Sci. Technol.* A14, 1415 (1996).
- 3) S.Tougaard and C.Jansson: *Surf. Interf. Anal.* 20, 1013 (1993).
- 4) S.Tougaard and P.Sigmund: *Phys. Rev.* B25, 4452 (1982).
- 5) S.Tougaard and H.S.Hansen: *Surf. Interf. Anal.* 14, 730 (1989).
- 6) Web Site: <http://www.quases.com/>.
- 7) S.Tanuma, C.J.Powell and D.R.Penn: *Surf. Interf. Anal.* 21, 165 (1994).
- 8) S.Tougaard and I.Chorkendorff: *Phys. Rev.* B35, 6570 (1987).
- 9) M.Arai and S.Tougaard: Abstract of 1st International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-98), P-46 (1998).
- 10) R.Dennert, H.J.Grabke and H.Viefhaus: *Fresenius J. Anal. Chem.* 353, 678 (1995).

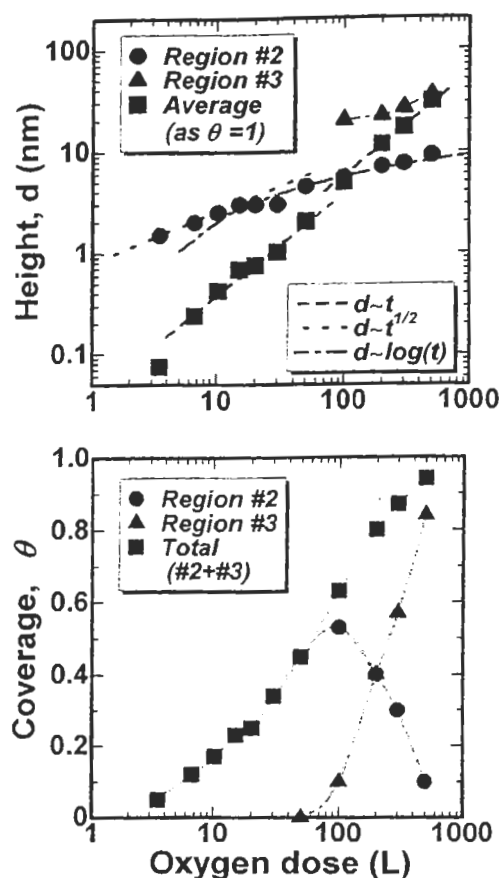


Figure 7 Relationship between height, coverage of the oxide layer and oxygen dose.