分析電子顕微鏡 —EELS を中心として—

早稲田大学・理工学部 市ノ川竹男

Takeo ICHINOKAWA : Analytical Electron Microscopy by Electron Energy Loss Spectra.

The principle of electron energy loss spectroscopy (EELS) is discussed based on the dielectric function of solid specimen. Electron energy loss spectra in low ($<50\text{eV}$) and high energy loss regions ($>50\text{eV}$) are analysed for graphite and explained by its electronic band structure. Limitations of the spatial resolution and the detectable mass concentration by EELS in TEM are discussed from the point of view of local chemical analysis. The mapping techniques and images formed by characteristic energy losses of each element contained within the specimen are shown for some examples. In addition to EELS in TEM, other examples of EELS in SEM are shown for surface analysis of bulk specimen. [J. Cryst. Soc. Japan 25, 64 (1983)].

1. はじめに

単色化された電子を試料にあて、散乱されてくる電子のエネルギー損失スペクトルをエネルギー分析器を用いて測定する方法を電子エネルギー損失分光法 (electron energy loss spectroscopy; EELS) といい、物質の電子構造や組成を分析する方法として利用されている。エネルギー損失スペクトルは散乱方向の関数であるので、この関数として測定する方法を角度分解型 (angular resolved) AR-EELS という。

EELS には電子顕微鏡を利用して、薄膜試料を透過した電子のエネルギー損失スペクトルを測定し、電子顕微鏡像と対応した局所的な微小部分の分析をする方法と、超高真空中でよく処理された固体表面から反射してくる電子のエネルギー損失スペクトルを測定して、表面の電子構造をしらべる2つの方法が広く利用されている。前者は入射エネルギー (E_0) が $50\text{KeV} \sim 1\text{MeV}$ の電子が用いられるのに

第1図 弾性散乱, 非弾性散乱の角度分布

対し、後者は数 eV から数 keV までの低エネルギー電子が用いられ、低エネルギー電子エネルギー損失分光 (low energy electron loss spectroscopy : LEELS) とよばれる。両者は原理的には同じであるが、装置や応用ではやや異なるところがあるので、異なる部分については分けて説明する。

2. EELS の原理

電子が薄膜を通過した後は、次の 3 種類の電子となる。(1)散乱されずに透過する電子、(2)弾性散乱される電子、(3)非弾性散乱される電子である。この 3 種類の電子の散乱角度分布の模式図を第 1 図に示す。

2.1 透過電子

透過電子は試料の平均内部電位のために、透過しない電子に比べ位相差を生ずるが、散乱やエネルギー損失はうけず、その強度 I_{UN} は次のように与えられる。

$$I_{UN} = N_0 \exp[-nt\sigma(\theta)] \quad (1)$$

ここで、 N_0 は入射電子の数、 n は単位体積当りの原子数、 t は試料の厚さで、 $\sigma(\theta)$ は散乱角 θ 以上に散乱される全散乱断面積である。 $n\sigma(\theta)$ は cm^{-1} の単位をもち、この逆数は一回の散乱をおこす平均自由行路 Λ (mean free path) と定義される。

2.2 弾性散乱電子

固体は沢山の電子核やその周囲に電子があるため、入射電子はこれらとクーロン相互作用して散乱をうける。この中で、入射電子と同じエネルギーで散乱されるものを弾性散乱電子という。しかし、EELS では熱振動のような小さなエネルギー損失をうけた散乱電子も、分解能的に区別できないときは、準弾性散乱電子として取り扱われることもある。

試料が非晶質の場合は、1つの原子散乱分布が分かると、照射された体積内の原子の数の倍数が試料からの散乱となり、原子が球対称とすると、原子のポテンシャル $V(r)$ は電子による遮蔽効果を考慮して

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \exp(-r/a) \quad (2)$$

とおける。ここで Z は原子番号、 r は原子核よりの距離、 a は遮蔽半径で、トーマス・フェルミ模型では $a = 0.468Z^{1/2} (\text{\AA})$ で表わされる。 z 方向に進む入射波 $e^{i\mathbf{K}_0 \mathbf{Z}}$ (平面波) が原子によって θ 方向に散乱されるとき、原子の中心から $\mathbf{r}$ の位置での振幅は

$$-\frac{1}{r} f(\theta) e^{i\mathbf{K}_0 \mathbf{r}} \quad (3)$$

となる。

$f(\theta)$ は原子散乱振幅といわれ、散乱強度は $|f(\theta)|^2$ に比例する。 $\mathbf{r}$ の大きいところでの電子の波動関数 φ を

$$\varphi \sim e^{i\mathbf{K}_0 \mathbf{Z}} + \frac{1}{r} e^{i\mathbf{K}_0 \mathbf{r}} \cdot f(\theta) \quad (4)$$

とおいて次のシュレーディンガー方程式の解を求める。

$$\nabla^2 \varphi + [\mathbf{K}_0^2 - U(r)] \varphi = 0 \quad (5)$$

ここで、 $U(r) = 8\pi^2 m V(r) / h^2$ で $V(r)$ は (2) 式で与えられる。散乱によって入射波の弱まりはないとする Born 近似を用いて (5) 式の解として $f(\theta)$ は次のようになる。

$$f(\theta) = \frac{2Zme^2\lambda^2}{h^2} \cdot \frac{1}{\theta^2 + \theta_{ei}^2} \quad (6)$$

ここで、 $\theta_{ei} = \lambda/2\pi a$ であり、遮蔽定数といわれ、約 10^{-2} rad の大きさをもつ。 λ は入射波の波長で、加速電圧 V_0 のとき、 $\lambda = \sqrt{150/V_0} (1 + 0.9788 \times 10^{-6} V_0)^{-1/2} (\text{\AA})$ で表わされる。この式の第2項は相対論的補正項である。

単位体積に n 個の原子が全くランダムにあるような試料では、 θ 方向の単位立体角 $d\Omega$ に散乱される強度は、微分散乱断面積で与えられ $d(n\sigma)/d\Omega$ で表わされ、次のようになる。

$$\frac{d(n\sigma)}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{E_0} \right)^2 \frac{1}{(\theta^2 + \theta_{ei}^2)^2} \quad (7)$$

この式は原子核の周りの電子の遮蔽効果 θ_{ei} を無視すると、原子核による Rutherford の散乱式と一致する。試料が結晶の場合は第1図(b)に示すように、散乱強度分布は単に原子散乱振幅の2乗の n 倍では与えられないで、各原子からの散乱電子は干渉し合って、試料の結晶構造に特有な回折図形をつくる。弾性散乱電子は回折図形をつくり、その散乱角度分布は、結晶構造を解析するのに用いられるが、エネルギー損失した電子も結晶試料の場合は回折条件によって影響を大きくうけるので、特に AREELS の測定では回折条件との関連に注意する必要がある。

弾性散乱電子のエネルギースペクトルの幅は、分析器のエネルギー分解能をしらべるのに用いられる。モノクロメータを用いない EELS では、ウェーネルト電極のバイアスを深くし、入射電子線の強度をなるべく小さくすると、エネルギー分解能は約 1eV 程度にまで向上する。

2.3 非弾性散乱電子

固体による非弾性散乱電子の散乱断面積は量子論的に導出される。導かれた非弾性散乱電子のスペクトルは固体の誘電関数を用いて表わすことができる。光の固体による反射スペクトルも誘電関数で表わされる。しかし、両者のスペクトルはそのまま対応させることはできない。光による反射スペクトルは数多くの実験と解析がなされているので、エネルギー損失スペクトルも、これらと対応させながら解析することが必要なので、エネルギー損失スペクトルが誘電関数とどのように関連するかを知っておく必要がある。

固体中を速度 $\mathbf{v}$ なる電子が $\mathbf{x}$ 方向に入射すると、その電荷密度は $\rho = -e\delta(\mathbf{x} - \mathbf{v}t)$ で与えられる。ここで δ はデルタ関数で、 $\mathbf{x}$ は入射方向の位置ベクトルである。この電荷密度 ρ による電気変位 $\mathbf{D}$ は次の Poisson の式を用いて与えられる。

$$\text{Div} \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) = -4\pi\rho \quad (8)$$

固体中では、この電気変位 $\mathbf{D}$ によって、電場 $\mathbf{E}$ が誘起される。 $\mathbf{D}$ と $\mathbf{E}$ との関連を与えるのが誘電関数 ϵ である。誘電関数 ϵ は固体中の電気変位と電場との関係を与える応答関数 (レスポンス関数) である。誘電関数 ϵ は複素関数で、電気変位 (又は電場) を振動数 ω 、波数ベクトル $\mathbf{k}$ の関数で表わすと、誘電関数も ω と $\mathbf{k}$ の関数となり、 $\epsilon(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_1(\omega, \mathbf{k}) + i\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$ で表わされる。(8)式では $\mathbf{D}$ を位置と時間の関数で表わしたが、これをフーリエ変換して、 ω と $\mathbf{k}$ の関数で表わすと、電磁気学から

$$\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k})}{\epsilon(\omega, \mathbf{k})} \quad (9)$$

の関係がある。

入射電子の単位時間、単位体積当たりのエネルギー損失 W は次のようになる。

$$\frac{dW(\omega, \mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) \cdot \frac{d\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k})}{dt} \quad (10)$$

$\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k})$ に (9) 式を用いると

$$\begin{aligned} \frac{dW(\omega, \mathbf{k})}{dt} &= \frac{\omega}{4\pi} \frac{|\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k})|^2}{2} \cdot \frac{\varepsilon_2(\omega, \mathbf{k})}{|\varepsilon(\omega, \mathbf{k})|^2} \\ &\equiv \frac{\omega}{4\pi} \frac{|\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k})|^2}{2} [-\text{Im } 1/\varepsilon(\omega, \mathbf{k})] \end{aligned} \quad (11)$$

となる．ここで $[-\text{Im } 1/\varepsilon]$ は $1/\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ の虚数部のマイナスを表わし、 $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ で与えられ、損失関数 (loss function) とよばれる． Im は虚数部を意味する．

一方、固体に $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ なる電磁波が入射すると、電気変位 $\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon(\omega, \mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$ となり、電子のときと同様、単位時間あたりのエネルギーの吸収は

$$\frac{dW(\omega, \mathbf{k})}{dt} = \frac{\omega}{4\pi} \cdot \frac{|\mathbf{E}|^2}{2} \cdot \varepsilon_2(\omega, \mathbf{k}) \quad (12)$$

となり、光の吸収は誘電関数の虚数部に比例する．従って電子によるエネルギー損失スペクトルと光の吸収スペクトルとは直ちに対応させることはできない．エネルギー損失スペクトルは $1/\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ の虚数部のマイナスであるから、これから $\varepsilon_2(\omega, \mathbf{k})$ に換算して光学的スペクトルと対応させなければならない．

非弾性散乱の散乱微分断面積は、損失関数を用いて次のように表わされる．

$$\frac{d(n\sigma)}{dE d\Omega} = \frac{m}{\pi^2 a_0} \frac{1}{\hbar^2 k^2} [-\text{Im } 1/\varepsilon(\omega, \mathbf{k})] \quad (13)$$

ここで a_0 はボーア半径 (Bohr radius) で $a_0 = \hbar^2/4\pi^2 m e^2 = 0.529 \text{ \AA}$ である．

微分散乱断面積は単位立体角、単位損失エネルギー当りの非弾性散乱波の散乱確率である．

$\mathbf{k}$ は散乱ベクトルで、第2図に示すように、入射波と散乱波との波数ベクトルの移送を表わし、次のような関係がある．

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_0 &= \mathbf{K}' + \mathbf{k} \\ k^2 &= k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2 = K_0^2 (\theta^2 + \theta_E^2) \end{aligned} \quad (14)$$

ここで、 $\theta_E = E/2E_0$ であり、 E_0 は入射エネルギー、 E は損失エネルギーである．この関係を用いると (13) 式は

$$\frac{d(n\sigma)}{dE d\Omega} = \frac{1}{2\pi^2 a_0} \frac{1}{E_0} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} [-\text{Im}(1/\varepsilon(\omega, \mathbf{k}))] \quad (15)$$

となる．入射エネルギー $E_0 = 100 \text{ keV}$ 、 $E = 25 \text{ eV}$ で $\theta_E = 0.137 \text{ m rad}$ 、 $E = 250 \text{ eV}$ で $\theta_E = 1.3 \text{ m rad}$ である．従って損失が大きい程、大きな角度に散乱されることになる．

弾性散乱の $\theta_{el} = 10^{-2} \text{ rad}$ に対し、非弾散乱の $\theta_E = 10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ rad}$ であるので、非弾性散乱の方が小角度散乱である．第1図(c)に非弾性散乱の角度分布を示した．非弾性散乱の角度分布の半価幅は約 10^{-3} rad であるので、電子顕微鏡の回折図形上では入射点の周りに現われる明るい部分で、ほとんど対物レンズの絞りを通って、電子顕微鏡像をつくるのに役立っている．従って、普通の対物絞りをを用いたのでは、非弾性散乱は殆んど絞りによって遮られることはなく、捕集率は1に近い．

量子論的に非弾性散乱電子の微分散乱断面積を求めるには、時間を含むシュレディンガー方程式からボルン近似を用いて、始状態 i から終状態 f へ運動量変化をおこす非弾性散乱波の

第2図 入射波、非弾性散乱波の波数ベクトルと散乱ベクトルとの関係

振幅を求める．この振幅は2つの状態間のマトリックス要素， $W_{if} = \int \psi_f^* V(\mathbf{k}) \psi_i d\mathbf{k}$ に比例し，散乱微分断面積は遷移確率 $|W_{if}|^2$ に比例する．

これまでの，電子の1回散乱のみについて考えてきたが，試料が厚くなると多重散乱がおこる．厚い試料の表面からの電子の後方散乱は特に多重散乱の影響が大きい．多重散乱では1回の散乱をおこす平均自由行路 (mean free path) λ を定義する． λ は全散乱断面積の逆数に等しく， $1/n\sigma$ である．試料の厚さ t ，多重散乱の回数を n とすると， n 回の散乱のおこる確率 P は Poisson の法則を用いて

$$P\left(\frac{t}{\lambda}\right) = \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\lambda}\right)^n e^{-t/\lambda} \quad (16)$$

となる． t/λ が大きくなると， n が大きい多重散乱のおこる確率がふえる．スペクトルを解析するときは，特に多重散乱の影響に注意する必要がある．試料が厚くなると，固有の損失ピークは多重散乱のため，その高さが減少し，高エネルギー損失側に，ピークやバックグラウンドをつくる．非弾性散乱の平均自由行路は遷移確率に依存する．個々の励起については実験的又は理論的に求められている．第1表は，いくつかの例について実験的に求められた結果を示す．

第1表 各種の非弾性散乱の平均自由行路 ($E_0=60\text{keV}$)

元素	種 類	励起エネルギー E (eV)	平均自由行路 λ
Al	弾性散乱	0	720Å
	体積プラズモン	15	900Å
	K	1550	50μm
C	K	285	3.6μm
Cr	L _{2,3}	570	4μm
Fe	L _{2,3}	710	6μm
Cu	L _{2,3}	930	9μm
Ag	M _{4,5}	390	9μm

3. 固体内励起と誘電関数

固体は光又は電子によって，各種の励起状態をつくるが，これらは誘電関数によって表わすことができる．ここでは電子の集団励起であるプラズモンとバンド間の一電子励起について考えてみよう．

3.1 プラズマ励起

プラズモンを自由モデル電子で考える．自由電子の密度を n とすると，固体内のプラズマ振動によって，単位体積当たり誘起される双極子モーメント P は $P = -nex$ で与えられる． x は電子の変位で，次の方程式を満足する．

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE \quad (17)$$

この解は $-\omega^2 mx = -eE$ ，従って $x = eE/m\omega^2$ となる．これから， $P = -nex = -ne^2 E/m\omega^2$ となり，電磁気学の関係式， $\epsilon(\omega) = D(\omega)/E(\omega) = 1 + 4\pi P(\omega)/E(\omega)$ を用いると，

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} \quad (18)$$

となり, $\omega_p^2 \equiv \frac{4\pi ne^2}{m}$ とおくと, (18) 式は

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (19)$$

で表わされ, $\omega = \omega_p$ で $\varepsilon(\omega) = 0$ となる. これが体積プラズマ振動を励起する条件である.

プラズマに緩和現象のあるときは, 緩和時間 τ_c を考慮して, 誘電関数は次の様な複素誘電関数で表わされる.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + 1/\omega^2 \tau_c^2} \quad (20)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{1}{\omega \tau_c} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + 1/\omega^2 \tau_c^2} \quad (21)$$

$\omega \tau_c \gg 1$ のときは

$$-\text{Im} 1/\varepsilon = -\frac{\pi}{2} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \delta(\omega - \omega_p) \quad (22)$$

となり, $\omega = \omega_p$ で損失関数はデルタ関数的なピークをつくる. $\omega_p \tau_c$ は振動の減衰, いい換えれば, プラズマ損失ピークの幅の目安となる. Al では3つの伝導電子がプラズマに寄与するので, $\hbar \omega_p = 15 \text{ eV}$ なり, 実験値とはほぼ一致する.

固体表面が誘電率 ε' の媒体と接触しているときは, 境界における電気変位 $\mathbf{D}$ の垂直成分の連続の条件から

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = -\varepsilon'(\omega) \quad (23)$$

となり, 界面に特有なプラズマ振動が誘起される. その振動数は (23) 式の $\omega = \omega_s$ において

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon'}} \quad (24)$$

となる. 固体が真空中に接しているときは, $\varepsilon' = 1$ で

$$\omega_s = \omega_p / \sqrt{2} \quad (25)$$

となる. Al の場合, $\hbar \omega_s = 10.5 \text{ eV}$ である. (19) 式で $\omega = \omega_s = \omega_p / \sqrt{2}$ とおくと, $\varepsilon(\omega_s) + 1 = 0$ となり, $\varepsilon(\omega_s) = -1$ となる. これが, 表面プラズモンを励起する条件である. これに対し, $\varepsilon(\omega) = 0$ になる $\omega = \omega_p$ は体積プラズモンの励起条件となる.

3.2 バンド間の一電子励起

価電子帯又は内殻の電子準位から電子のない伝導帯への一電子励起を考える. その励起確率は, 量子力学では始状態と終状態の波動関数を ϕ_i および ϕ_j とし, クーロン相互作用ポテンシャルを $V(\mathbf{k})$ とすると, マトリックス要素 $W_{ij} = \int \phi_j^* V(\mathbf{k}) \phi_i d\mathbf{k}$ で与えられる. 古典論では, この遷移確率は振動子強度 (oscillator strength) で表わされる. 振動子強度は誘電体と電磁波との相互作用の大きさを表わす因子で, 電磁波の振動数が固体内の励起エネルギーに等しくなると共鳴がおこり, 誘電関数は ω と共に急激に変化する. 電磁波による一電子励起は電磁波の運動量が電子に比べて無視できる程小さいので, エネルギーのみが変化する直接遷移となる. 誘電関数は古典論では

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{ij} f_{ij} \frac{\omega^2 - \omega_{ij}^2 + i\omega\gamma_{ij}}{(\omega^2 - \omega_{ij}^2)^2 + \omega^2 \gamma_{ij}^2} \quad (26)$$

で表わされる. ここで, i, j はそれぞれ始状態, 終状態を表わし, $\hbar \omega_{ij}$ は i と j との間のエ

エネルギー差, f_{ij} は振動子強度, γ_{ij} は減衰因子 (寿命の逆数に比例する量) である. 振動子強度と量子力学的に求められる遷移確率 W_{ij} との間には次の関係がある.

$$\frac{e^2}{m} f_{ij} = 4\pi \left(\frac{\omega_{ij}}{h} \right) |W_{ij}|^2 \quad (27)$$

誘電関数の虚数部 ϵ_2 は (19) 式から

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{ij} \frac{f_{ij} \omega \gamma_{ij}}{(\omega^2 - \omega_{ij}^2)^2 + \omega^2 \gamma_{ij}^2} \quad (28)$$

で表わされ, $\omega = \omega_{ij}$ でピークをつくる. ピークの半価幅は減衰因子 γ_{ij} に依存する.

しかし, エネルギー損失スペクトルから実験的にえられる $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ には実験的に除くことのできない, エネルギー分解能からくる拡がりがある. これを除くためには, 入射ビームのエネルギー分布関数を考慮して, なまのスペクトルから, たたみこみを解く (deconvolution) 方法が用いられる. このようにして, 求められたスペクトルは, 光学的な測定に匹敵する分解能がえられる.

光学的反射スペクトルからは直接 $\epsilon_2(\omega)$ を求めることができるが, EELS から $\epsilon_2(\omega)$ を求めるには次の様な方法をとる. エネルギー損失スペクトルから $-\text{Im}[1/\epsilon(\omega)]$ を求め, 次の Kramers-Kronig の式を用いて $1/\epsilon(\omega)$ の実数部 $[\text{Re}(1/\epsilon(\omega))]$ を計算で求める.

$$\text{Re}[1/\epsilon(\omega)] = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \cdot \text{Im}(-1/\epsilon(\omega'))}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (29)$$

ここで P はコーシー積分 (Cauchy 積分) の主値を表わす. $1/\epsilon(\omega)$ の虚数部及び実数部が求められると, それぞれは $\epsilon_2/\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2$ および $\epsilon_1/\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2$ に等しいから, 連立代数方程式を解いて, $\epsilon_1(\omega)$ および $\epsilon_2(\omega)$ を求めることができる.

エネルギー損失スペクトルから求められた $\epsilon_2(\omega)$ は光学的なスペクトルから求められた $\epsilon_2(\omega)$ と比較されたり, バンドの理論計算から求められる始状態から終状態への遷移確率 [両状態間の結合状態密度 (Joint Density of States: JDOS) に比例する量] と比較してスペクトルの解析が行われる. EELS では光学的測定と異なり, 運動量移送を伴う遷移についても測定できるところに特徴がある.

一般に固体の屈折率は可視及び紫外部では電磁波との相互作用がつよく, 大きな値をもつが, X線のエネルギー領域になるとほとんど1に等しい. このような内殻電子を励起するエネルギー領域では $\epsilon(\omega)$ はほとんど1に近い定数となるので, 損失関数は ϵ_2 に比例すると近似することができる. このときの EELS は X線吸収スペクトルとそのまま対応できる. この近似が成立するエネルギー領域を高エネルギー損失領域といい, 損失関数 $-\text{Im}[1/\epsilon(\omega)]$ で取り扱う領域を低エネルギー損失領域という. その境界は $E=50\text{eV}$ 近

第3図 TEM と EELS とを組み合わせた分析電子顕微鏡

辺にある．具体的な EELS の測定例および解析法については，低および高エネルギー領域で後述する．

4. エネルギー分析器

実験装置は透過法の場合は普通の透過型電子顕微鏡 (TEM) か走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いる．第3図は TEM とエネルギー分析器とを組み合わせた装置で，スペクトルの S/N を高くするのに，パルス計測し，マイクロ・コンピュータによる画像処理ができるようになっている．分析器には電磁プリズム型，ウィーン・フィルター型，オメガ型，色収差を利用したレンズ型等が用いられている．固有なスペクトルを検出して，像のマッピングを行うことも分析電子顕微鏡法としては重要な応用である．

第4図 表面分析低エネルギー電子分光装置

反射法の場合は第4図に示すように，高分解能を必要とするEELSでは，モノクロメーター及びアナライザーを組み合わせた分光器を用い，入射エネルギーを数 eV から数 10eV にして，mV 程度の分解能をえている．反射法では表面状態を解析するために利用されるので，超高真空中で使用される場合が多い．モノクロメーターのない低分解能のEELSでは分析器として，円筒鏡型分析器 (cylindrical mirror analyser : CMA)，半球型分析器 (semi spherical analyser)，静電セクター型分析器又は阻止電位型分析器等が用いられる．

5. エネルギー損失スペクトルの具体例

5.1 低エネルギー損失スペクトル

エネルギー損失値 E が 50eV 以下の領域のスペクトルは主として，伝導帯，価電子帯の電子構造をしらべるのに用いられる．この領域では大きなプラズマ振動によるピークが顕著で，バンド間の一電子励起による微細構造もあらわれる．ここでは，我々の研究室で行ったグラファイトについての具体例を示し，解析方法の原理を示すことを主眼にし，種々の物質の損失スペクトルの例は他書にゆずる．第5図は第6図に示した回折図形 (グラファイトの c 軸に平行に電子を入射した場合) の A 点 ($<100>$ 方向に $|\mathbf{k}|=0.3\text{\AA}^{-1}$ の位置) で測定したエネルギー損失スペクトルである．破線は多重散乱の寄与を除いたスペクトルで，7eV および 27eV の大きなピークはそれぞれ π 電子 (1 コ) および $\pi+\sigma$ 電子 (4 コ) によるプラズモン励起スペクトルである．54eV のピークは $\pi+\sigma$ 電子によるプラズモンの 2 回散乱に基づくピークである．その他にわずかな微細構造が観測されているが明瞭でない．第7図は実験スペクトルからえられた $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ とさらに Kramers-Kronig の式を用いて求めた $\epsilon_2(\omega)$

第5図 低エネルギー領域の損失スペクトル。試料はグラファイト(厚さ 500Å), $E_0 = 50\text{KeV}$. 点線は多重散乱を除いたもの. $|\mathbf{k}| = 0.3\text{\AA}^{-1}$.

第6図 グラファイトの回折像. エネルギー損失スペクトルはA点で測定.

第7図 グラファイトの $\text{Im}(-1/\epsilon)$ と $\epsilon_2(\omega)$.

第8図 グラファイトの $\text{Im}(-1/\epsilon)$ と $\epsilon_2(\omega)$. 第7図を入射電子エネルギー幅で deconvolute したものの.

である. プラズマ励起エネルギーでは $\epsilon(\omega_p) = 0$ であるため, 損失関数では δ 関数的なピークを生ずるが, ϵ_2 ではプラズモンによるピークは観測されない. ϵ_2 で観測される 4.4eV, 13.5eV, 14.8eV のピークはバンド間の一電子励起によるスペクトルである.

この実験では入射電子のエネルギー幅が約 1.5eV 程度あるので, 入射ビームのエネルギー分布関数を実験的に求めて, それを用いてスペクトルを deconvolution することを試みた. 第8図はその結果を示すもので, 損失関数

($\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$) と損失関数から求められた $\epsilon_2(\omega)$ が同時に示されている. 第8図は第7図に比べ, $\epsilon_2(\omega)$ に一電子励起による微細構造が更に明瞭に現われ, 8eV, 16.5eV にピークが追加して現われていることが分る. これらの結果を確認するために Klucker³⁾ らによって得られた光学的測定の結果を第9図に示した. 共に $\mathbf{k}$ がグラファイトの c 軸に平行な場合につ

第9図 光学測定より求められた $\omega \cdot \epsilon_2$. (Klucker)

第10図 LCAO法で計算されたグラファイトのバンド構造⁵⁾、点線は π 電子。

いての結果であるが、両者はかなりのよい一致を示す。グラファイトのバンド構造は Tight binding model⁴⁾ 又は LCAO⁵⁾ 法を用いて計算されている。第10図はLCAO法で

求められたバンド構造である。一電子励起は始状態と終状態のそれぞれの状態密度が大きくなるサドル点付近で結合状態密度が大きくなり、ピークをつくる。第10図に矢印で示された遷移は第8図の $\epsilon_2(\omega)$ のピークに対応し、一電子励起に関するスペクトルの微細構造を同定することができる。ここでは、スペクトルの k 依存性に関してはふれないが、エネルギー損失 E と k との関係はバンド構造の曲りをしらべたり、プラズモンやフォノンのような素励起の分散関係をしらべるのに有効な方法である。

第11図 グラファイトのK-スペクトルの k 方向依存性。

5.2 高エネルギー損失スペクトル

内殻準位から伝導帯への励起に対応するスペクトルで、内殻準位は縮退して一定のエネルギー準位をもつので、得られるスペクトルは内殻準位に近いエネルギー値に現われる。スペクトルの微細構造は電子が占有されていない伝導帯の状態密度による。第11図はグラファイトのK吸収端附近のスペクトルを示す。入射線に対して試料を傾けると、散乱ベクトル k がグラファイトの c 軸に平行にあるか、又は垂直にあるかで、スペクトルがいちじるしく変化する。 $k \parallel c$ 軸では π 電子のバンドへの励起が強く現われ、 $k \perp c$ 軸の場合は σ 電子のバンドへの励起が強調されている。K吸収端から数10eVに及んでいる微細構造は伝導帯がこの辺まで構造をもっていることを示す。吸収端から数100eVにも及ぶ高エネルギーでの周期的な振動も観測されるが、これはX線吸収スペクトルで観測されている広域X線吸収スペクトル微細構造 (EXAFS) に対応し、X線吸収スペクトルと同じ原理で原子配列 (結晶構造) に関する情報が得られる。

試料中の決った種類の原子の内殻準位の電子を伝導帯に励起すると、励起された電子は数

10～数100eVのエネルギーをもって固体内を走るものがある。このとき、最隣接原子によって散乱をうけ母原子から励起された電子波と散乱された電子波とは互いに干渉し合って、適当なエネルギー（電子の波長）で両者は強め合ったり、打ち消し合ったりする。電子の励起確率は、この終状態の波動関数によるから、終状態での干渉効果は、エネルギー損失スペクトルにも影響する。

このような干渉効果は励起された電子のエネルギーの関数となって振動項として現われ、スペクトルのバック・グラウンド上に乗っている。この振動項の周期から母元素の周囲に存在する原子の原子間距離が求められる。振動項の強度分布から母原子の周りの原子の動径分布関数が求められ、存在確率を知ることができる。この方法は非晶質物質の構造を決定するのに有効で、特に電子回折法と異なって種類の決った母元素の周りの原子の動径分布関数を知ることができることに特徴がある。

6. EELS による局所分析

電子顕微鏡による EELS から薄膜試料の数 100Å の領域の元素分析や状態分析が可能である。普通、数 100Å に絞った電子線を希望する視野に照射し、制限視野回折図形をスクリーン上につくり、その入射点近傍の非弾性散乱電子をエネルギー分析して、エネルギー損失スペクトルを測定する。局所分析の主目的は微小領域の元素の定性及び定量分析である。E が 100eV 以上の高エネルギー損失スペクトルの場合は励起エネルギーのしきい値から元素の種類、ピーク高から濃度が求められる。内殻電子の励起の場合は損失関数を用いなくても、励起確率はイオン化断面積で表わすことができる。イオン化断面積 $Q(E_0)$ は Bethe の式を用いると次のように与えられる。

$$Q(E_0) = \left(\frac{\rho C_A}{A} \right) N_0 \left(\frac{\pi e^4}{E_0 E_K} \right) \times Z_A b \ln \left(\frac{E_0}{E_K} \right) \quad (30)$$

ここで、 ρ は試料の密度、 C_A は A 元素の重量濃度、 A は原子量、 N_0 はアボガドロ数、 Z_A は A 元素の原子番号、 E_K は K 電子のイオン化エネルギー、 b は定数で 0.2～0.6 の値をもつ。この式から分るように、イオン化断面積は E_K の増大と共に減少する。 E_K は Mosely によると $(Z_A - 1)^2$ に比例するので、イオン化断面積は Z_A の増大と共に減少し、一つ（例えば K 殻）のスペクトル強度は原子番号が大きくなるほど弱くなる。低エネルギー損失領域から尾を引いて減少するバックグラウンドは、 $[-\text{Im}1/\epsilon(\omega)]$ によるもので、理論的に求めることは難しく、実験的に $E^{-\gamma}$ で減衰していく。 $\gamma=3\sim4$ の値をもつ。EELS と X 線分析とで元素分析を行うときどちらが有利であるかを考えてみる。イオン

第12図 X線検出効率とEELSの検出効率の試料の原子番号依存。

化断面積は両者に共に同じであるが、X線では励起状態から基底状態に戻るときのX線効率 ω_K が原子番号と共に増大し、発生したX線を検出する立体角も約 $1/4\pi$ 程度の値をもつから、検出効率は $\omega_K/4\pi$ で表わされる。

一方、EELS での検出効率 η_K は一定の大きさの対物絞りの中に入ってくる K 殻励起の非弾性散乱電子の割合であり、普通の絞りでは $1\sim 0.1$ 程度の値をもつ。 K 準位からのX線の検出効率の原子番号による変化を示したのが第12図である。X線では Z と共に増大するのに対し、EELS では減少する。両者の交わる場所は $Z=16$ 附近にある。第12図の β は対物絞りの立体角、 Δ は検出するエネルギー幅である。このように、EELS は低原子番号の元素分析に有利である。

電子エネルギー損失スペクトルの強度から微小領域の元素の濃度を定量分析するには次のようにする。散乱角 $\theta=0$ 、検出立体角 Ω で測定された損失スペクトルのピークがエネルギー幅 ΔE で実験的に測定されたとすると、その積分強度 $S(\Omega, \Delta E)$ は次のように表わされる。

$$S(\Omega, \Delta E) = J_0 N \sigma(\Omega, \Delta E) \eta \tau \quad (31)$$

ここで、 J_0 は入射ビームの電流密度、 N は分析容積中に含まれる原子の数、 $\sigma(\Omega, \Delta E)$ は $\theta=0$ において検出立体角 Ω 、エネルギー幅 ΔE に非弾性散乱する微分散乱断面積、 η は検出効率、 τ は測定時間である。多重散乱がおこらない、うすい試料での定量分析値は

$$\frac{N_i}{\sum_j N_j} = \frac{S_i(\Omega, \Delta E)/\sigma_i(\Omega, \Delta E)}{\sum_j S_j(\Omega, \Delta E)/\sigma_j(\Omega, \Delta E)} \quad (32)$$

となる。又2つの種類の元素の存在比は

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{S_A(\Omega, \Delta E)/\sigma_A(\Omega, \Delta E)}{S_B(\Omega, \Delta E)/\sigma_B(\Omega, \Delta E)} \quad (33)$$

で表わされる。定量分析では多重散乱に対する考慮が必要である。多重散乱の中で最も重要な影響をもつのが、プラズモン励起による非弾性散乱と弾性散乱である。それぞれの平均自由行路は数 10keV の電子に対し $500\text{\AA}$ 程度であるので、試料はこれ以下の厚さである必要がある。ピーク高は薄いうちは厚さと共に増大するが、ある厚さ以上になると多重散乱のために減少する。厚い試料ではプラズマによる多重散乱のために高エネルギー損失側にピークを

第13図 STEM を用いた元素分析像。(試料は炭素膜上のBN粉末)。STEM 像(明視野)、 B_K および C_K による元素分布像。(日立那珂工場撮影)

生ずることがある。

TEM 又は STEM を用いた EELS で試料中に含まれる元素の検出できる最小の質量濃度 (MMF) を求めることができる。ピークの高さを P 、バックグラウンドの高さを B とすると統計的ノイズは $\sqrt{P+B}$ であるから $S/N = P/\sqrt{P+B}$ となり、 $MMF = k \cdot P/\sqrt{P+B}$ で表わされる。 k は 3 の定数である。EELS では、一般にバックグラウンドが大きく、MMF はスペクトルの種類およびマトリックスの元素の種類にも依存するが、1%~10% である。1% の重量濃度をうるためには、長時間測定して S/N を高める必要がある。X線分析ではバックグラウンドが EELS より低く、0.1% の重量濃度の検出が可能である。電子顕微鏡で EELS 法を使って局所分析をする特徴は、測定容積が極端に小さいことで、 $100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$ の面積で、厚さ $100\text{\AA}$ の容積中の 1% の不純物が検出できたとすると、密度 $\rho = 5\text{g/cm}^3$ として、 $5 \times 10^{-20}\text{g/cm}^3$ が検出できることになり、原子数にして数 100 から数 1000 あれば検出可能となる。

EELS のスペクトルのピークを利用して元素分布のマッピングをしようとするときは、走査法を用いるのが一般的である。特殊なオメガ型エネルギー分析器 (又は Castaing 型エネルギー分析器) を用いて、直接エネルギー分析像をうる方法もある。しかし、走査法は電子計算機を用いて各種の画像処理ができるので将来の応用が広い。

第 13 図はカーボン膜上のボロン・ナイトライド (BN) の薄片を、 C_K , B_K のピークを用いて、マッピングしたもので、バックグラ

第14図 試料の厚さ及び組成が異なる場所の損失スペクトル。AおよびBは元素の種類。

第15図 V-8 Ti-C 合金中に析出したカーバイドの元素分布像とエネルギー損失スペクトル (Fraser⁷⁾)

ドを取り除くためにロックインアンプで微分した信号を用いて画像をつくっている．ロックインアンプの時定数が大きいために信号は横に伸びている．スペクトルは厚さによって第14図に示すようにバックグラウンドの大きさも変化するから，厚さの変化(質量の変化)に影響されない元素分布像にしたいときは，信号とバックグラウンドの比をとる．生物試料のように軽元素からなる試料の元素分布をしらべるには広い応用が期待できる．元素分布のマッピングだけでなく，状態の相違をマッピングできることも必要である．

Si と SiO_2 の境界では表面プラズマのシフトがあるので，薄膜試料でその境界を明瞭に観測した例がある．第15図は V-8 Ti-C 合金中のカーバイトの析出物の元素分布像とスペクトルを示したものである⁷⁾．分析電子顕微鏡ではX線検出，EELS を用いて元素の局所分析を行うと共に，収斂電子線を用いて $10\text{\AA}$ 領域の電子回折像をつくって，局所領域の結晶構造に関する情報をうることも重要な研究課題となっている⁸⁾．

7. EELS による表面分析

EELS は表面状態の分析に光電子分光やオージェ電子分光と並んで広く利用されている．EELS はオージェ電子分光装置と共通の装置で測定できる簡便さがある．高分解能の EELS では数 10eV 以下の入射線を用いて， 10mV の分解能がえられ，表面に吸着した分子の結合状態を振動スペクトルから解析する．赤外線領域の分光に対応するが， CO ， CO_2 や CH_4 ガス等の吸着状態の解析に用いられている．

表面解析のための EELS では低エネルギーの入射線が用いられ，1 階又は 2 階微分スペクトル ($dN(E)/dE$ ，又は $-d^2N(E)/dE^2$) が測定される． $N(E)$ スペクトルでは第16図に示すように，わずかなうねりとしてしか観測されないような微細構造が 2 階微分スペクトルでは明瞭に現れてくる． $-d^2N(E)/dE^2$ では Si 表面のスペクトルに体積および表面プラズモン ($\hbar\omega_p$ ， $\hbar\omega_s$) のほかにバルクのバンド間遷移による E_1 ， E_2 および表面準位に

第16図 Si 表面の低エネルギー電子損失スペクトル， $N(E)$ スペクトルと計算および実験でえられた 2 階微分スペクトル．

第17図 Si(100) 2×1 表面の酸化過程におけるエネルギー損失スペクトル．(Si2p 準位からの励起)．(小間ら¹⁰⁾ (a) Si の清浄面 (b) 単原子層の酸素が Si の表面を 6×6 割覆った場合 (c) 単原子層の酸素が Si の表面を全面覆った場合 (d) アモルファス SiO_2 層

相当する S_1 , S_2 , S_3 等の準位も観測される。表面準位のスペクトルは表面の吸着や酸化に極めて敏感である。 S_1 は Si 表面のダングリングボンド (dangling bond) による表面準位であるが、酸素や水素の吸着によって、 E_1 , E_2 と異なり敏感に消滅する。

EELS スペクトルは結合状態密度を与え、光電子スペクトルの様に占有されたバンド構造の状態密度をそのまま反映しないので、その解析には光電子分光との比較が必要である。

また、角度分解法による測定から、バンド構造や化学結合状態の異方性をしらべることもできる。散乱ベクトルを平均化した角度積分型の EELS では、スペクトルは広がりを持ち、定量的な解析が難しくなる。

始状態を内殻準位において、空の伝導帯の状態密度をしらべる研究も行われている。第 17 図は $E_0=175\text{eV}$ での Si(100)2×1 構造の EELS スペクトルで¹⁰⁾、始状態の 2p から伝導帯への遷移である。98.7eV の鋭いピークはダングリングボンドの空準位であり、それより高エネルギー損失側に現れるピークは伝導帯の状態密度を与える。これらのピークは表面に酸素を吸着したり、SiO₂ の酸化膜をつくると極めて敏感に変化するのが観察される。これらの実験は空のバンドの状態密度を知るのに有効であり、光電子分光の電子で占有されたバンド構造の状態密度を知る方法と対比させながら表面の電子状態が解析される。

固体表面の構造や電子状態はまだ沢山の解明されていない問題があり、ガスの吸着や脱離は触媒反応と密接に関連し、半導体の表面や界面の電子状態は半導体素子をつくる上に極めて大切である。

また、最近バルクの結晶表面のミクロな構造解析をしないと表面の真相は分らなくなってきた。表面のステップ、キンク、転位などが、表面での反応、エピタキシャル成長、相転位などに影響を強く及ぼしている。超高真空の電子顕微鏡や超高真空の走査型電子顕微鏡による表面のミクロな表面状態の観察や状態分析が必要となり、ますます研究が進められている。

文 献

- 1) H. Raether : Springer Tracts of Modern Physics, **38**, Springer Verlag, Berlin (1965).
- 2) M. Isaacson : Ultramicroscopy **1**, 33 (1975), Scanning Electron Microscopy **1**, 763 (1978) (SEM Inc).
- 3) R. Klucker, M. Skibowski and W. Steinmann : Phys. Stat. Sol. (b) **65**, 703 (1974).
- 4) F. Bassani and G. P. Parravicini : Nuovo Cimento **50B**, 95 (1967).
- 5) G. S. Painter and D. E. Ellis : Phys. Rev. **B1**, 4747 (1970).
- 6) C. Collies : Private Communication.
- 7) H. L. Fraser : Scanning Electron Microscopy **1**, 627 (1978) (SEM Inc., AMF O'Hare, IL).
- 8) J. W. Steeds : *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, ed, J. Hren, J. I. Goldstein and D. C. Joy, Plenum Press, New York.
- 9) H. Ibach : *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Springer Verlag, Berlin (1977).
- 10) A. Koma and R. Ludeke : Phys. Rev. Lett. **34**, 1170 (1975).