低エネルギー領域における電子の非弾性平均 自由行程のエネルギーと物質に対する依存性

I. 元素について

田沼 繁夫*・C. J. Powell**・D. R. Penn**

(受付1989年10月27日, 掲載決定1990年2月3日)

Dependence of Electron Inelastic Mean Free Paths on Electron Energy
and Materials at Low Energy Region. I: Elements

Shigeo TANUMA*, C. J. POWELL** and D. R. PENN**

*(Central Research Laboratories, Nippon Mining Co. Ltd., 3-17-35,
Niizo-minami, Toda-shi, Saitama)

**(National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA)

(Received October 27, 1989, Accepted February 3, 1990)

We have proposed a general formula of electron inelastic mean free path (IMFP) to describe the calculated IMFPs over the 50–2000 eV energy range based on the Inokuti's modified Bethe formula for the inelastic scattering cross section. The IMFPs for 50–2000 eV electrons in 27 elements were calculated using Penn's algorithm. The IMFP dependence on electron energy in the range 50–200 eV varies considerably from material to material. These variations are associated with substantial differences in the electron energy-loss functions amongst the material. We also found that the modified Bethe formula by Inokuti could be fitted to the calculated IMFPs in the range 50–2000 eV within 3% relative error.

1. はじめに

固体中の低速電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) や減衰長さ (AL) の値はオージェ電子分光法 (AES) や X 線光電子分光法 (XPS) による表面の定量分析において重要なファクターであると同時に、深さ方向分析等で重要な表面感度を表すものである。したがって、信頼できる IMFP や AL の値が表面分析には必要であるが、これらの計算や実験はむずかしく信頼できるデータは少ない。

われわれは、今までに Penn のアルゴリズム¹⁾を用いて27元素と4つの化合物について200～2000 eV の範囲における IMFP を計算し、それらの IMFP は非弾性散

乱に関する Bethe の式によって表されることを見だし、その一般式を与えた²⁾。

200 eV 以下のエネルギー領域は IMFP が最も小さくなるエネルギー領域を含むために、深さ方向分析等にとっては、表面に非常に敏感になるために重要である。そこで計算に用いるアルゴリズムを改良して、50 eV 以上のエネルギー領域の IMFP を計算した。

計算結果の一部はすでに発表しているが¹²⁾、ここでは特に低エネルギー領域を含む IMFP の一般式について検討した結果を中心に報告する。

2. 計 算 法

IMFP の計算は Penn のアルゴリズム²⁾を用いて行なった。この方法は、非弾性散乱のエネルギー依存性は実験的に求められた光学定数から求め、運動量輸送に対す

* 日本鉱業総合研究所 (〒335 埼玉県戸田市新曽南3-17-35)

Fig. 1 A part of calculated results of IMFPs at low energies.

Fig. 2 Plots of the calculated IMFPs for Mg, Al, and Si as a function of electron energy.

る依存性はLindhardの誘電関数³⁾から決定するものである。この複合法は光学定数から決定したエネルギー損失関数を用いているので内殻電子や外殻電子の強度比についての種々の仮定を避けることができる。

電子のエネルギー $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ における IMFP は次式で与えられる¹⁾。

$$\lambda = (\hbar k / m) (\hbar / 2M_1) \quad (1)$$

$$M_1 = \int_0^\infty d\omega_p G(\omega_p) \left[\frac{1}{\pi a_0} \int_0^{E_k - E_F} d(\hbar\omega) \int_{q^-}^{q^+} dq / q \right. \\ \left. \times \text{Im} (1/\epsilon_L(q, \omega; \omega_p)) \right] \quad (2a)$$

$$q \pm = k \{1 \pm [1 - (\hbar\omega/E_k)]^{1/2}\} \quad (2b)$$

ただし、

$$G(\omega_p) = -2/\pi\omega \cdot \text{Im} [1/\epsilon(\omega)] \quad (3)$$

また、 E_F はフェルミエネルギー、 a_0 は Bohr 半径、 q は運動量輸送、 $\hbar\omega_p$ は体積プラズモンのエネルギー、 ϵ_L はLindhardの誘電関数³⁾である。

前報²⁾においては、 $\text{Im}(1/\epsilon_L)$ についての3重積分を簡単にするために単極近似を用いたが、この方法は200 eV以下のエネルギー領域には適用することはできない。今回はこの近似を用いずに(2)式を用いて50~200 eVの範囲のIMFPを計算した。

3. 結果および考察

3.1 計算結果

IMFPは27元素 (C, Mg, Si, Al, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi) について計算した。この結果の一部を電子エネルギーの関数として Fig. 1 に示す。このときの電子のエネルギーはフェルミレベルからの値である。

Fig. 3 Plots of the calculated IMFPs for Fe, Ni, and Pt as a function of electron energy.

これらのデータを議論するために、代表的な元素を選び (Mg, Al, Si, Fe, Ni, Pt) Fig. 2, 3 に200 eV以下のIMFPの計算結果を示す。ここではIMFPのエネルギー依存性を知るのが目的であるので、50 eV以下では誤差は大きいと考えられるが、10 eV以上のIMFP値を示す。

自由電子の金属であるMgやAlはFig. 2に示したようにおよそ30~40 eVの間に最小値を示す。また、Siも同様である。一方、遷移元素であるFeやNi、また貴金属であるPtはFig. 3が示すように、70~140 eVの間にブロードな最小値を示す。

MgやAl, Siの様な自由電子的な物質では、主要な非弾性散乱の要因は体積プラズモンの励起¹¹⁾である。これらの元素Mg, Al, Siの体積プラズモンのエネルギーは

Fig. 4 Fano plots for magnesium. The open circles show the calculated IMFP values, the solid line a fit with Eq. (10), and the dashed line the first term of Eq. (10) (i.e. the Bethe equation).

それぞれ10, 15, 17 eVである。一般に励起断面積が最大になるのは臨界エネルギーのおよそ3倍のエネルギーのところであるから⁶⁾, 非弾性散乱で考えれば主要なエネルギーロスピークのおよそ3倍のエネルギーのところでその散乱断面積が最大に (IMFPが最小) なると考えられる。したがって, これらの元素の非弾性散乱が体積プラズモン励起のみによって引き起こされると考えれば, IMFPの最小値を与えるエネルギーはおよそ30~50 eVであり, Fig. 2の結果とよく一致する。

これとは対照的に遷移金属や貴金属元素では, 非弾性散乱は1電子励起によるものが主要な過程であり, 自由電子的金属とは異なり, 明白な体積プラズモンピークを持たない。さらに, これらの元素では10~80 eVの範囲においてはエネルギー損失ピークが複雑に重なりあい, 価電子励起や内殻電子励起を区別することはできない。したがって, このような元素ではFig. 3が示すようにIMFP値は明白な最小値を示さないことになる。

3.2 IMFPのエネルギー依存性

Betheの式⁷⁾は, 電子のエネルギーが十分に高いところで成立する式ではあるが, 低エネルギー領域のIMFPや非弾性散乱断面積の解析にも有効であることを, われわれは今までに明らかにしている²⁾。そこで, 低エネルギー領域を含むIMFPのエネルギー依存性を一般化するために, 非弾性散乱を与えるBetheの式を用いて検討した。

Betheの式を基にして得られるIMFP λ は次式で与えられる²⁾。

$$\lambda = E / [E_p^2 \beta \ln(\gamma E)] \quad (\text{\AA}) \quad (4)$$

Fig. 5 Fano plot for platinum. See caption to Fig. 4.

ここで, E は電子エネルギー (eV), E_p は自由電子プラズモンエネルギー ($=28.8 \cdot (Nv\rho/A)^{1/2}$), ρ はバルクの密度 (g/cm³), A は原子量または分子量, Nv は1原子または1分子あたりの価電子の数である。

(4)式のパラメータ β は

$$\beta = M_{\text{tot}}^2 / 28.8 N_v \quad (5)$$

と表される。ここで, M_{tot} は遷移の行列要素であり, 起り得る全ての電気双極子遷移を表す⁹⁾。このパラメータは光学データから求めたエネルギー損失関数より計算することができる。また, パラメータ γ はエネルギー損失関数の運動量輸送に対する依存性を表すものであり, 一般には複雑な関数となる。

IMFPの実際の解析はFanoプロット⁸⁾ [E/λ vs. $\ln(E)$]を用いて行なった。Fanoプロットは(4)式より, 次式で与えられる。

$$E/\lambda = E_p^2 \beta \ln(\gamma E) = A \ln(E) + B \quad (\text{eV/\AA}) \quad (6)$$

ただし, $A = E_p^2 \beta$, $B = E_p^2 \beta \ln(\gamma)$ である。 β , γ 及び E_p は元素により固有なものであるから, A , B は定数となる。したがって, Betheの式が成立すればFanoプロットは直線になる。

Fig. 4に典型的な自由電子的金属であるMg, またFig. 5に非自由電子的な金属であるPtのFanoプロットを示す (図中の○が E/λ を表す)。これらの図から明らかなようにFanoプロットは300 eV以下の領域では, 高エネルギー領域のデータから外挿される直線より下方にある。したがって, われわれが前報で用いた(6)式を用いて200 eVのデータを解析することはできない。そこで, (6)式の基になっているBetheの式を拡張することが必要である。

Inokutiら⁹⁾によれば, 荷電粒子の非弾性散乱断面積を与えるBetheの式は一般的には次式で与えられる。

$$\sigma_{\text{tot}} = A \ln E/E + B/E + C/E^2 + O(E^{-3}) \quad (7)$$

ここで、 σ_{tot} は全イオン化断面積、 E は電子のエネルギー、 A, B, C は物質に固有な定数である。

通常の Bethe の式は(7)式の A, B ふたつのパラメータで表され、この場合は $E \gg \Delta E$ において成り立つことが知られている^{9,10)}。また、 C の項は式の形から明らかのように、 E の値が小さくなると重要になってくる。この項は通常は Bethe の式からは省かれることが多い。

(7)式を Fano プロットと同様に変形すれば、

$$E\sigma_{\text{tot}} = A \ln E + B + C/E + O(E^{-3}) \cdot E \quad (8)$$

が得られる。 C については、Fig. 4, 5 で考えれば、Bethe の式からの低エネルギー側での Fano プロットの直線からのズレを補正するものであると考えられる。

一方、 $O(E^{-3})$ については、Inokuti らは、複雑な関数であり、またその寄与は小さいとしているが⁹⁾、この項は C よりもより低エネルギー領域において重要となる補正量であると考えられる。とくに、Fig. 5 に示した Pt のように 100 eV 付近でプロットの変化率が著しく減少する領域では重要であると考えられる。そこで、 $O(E^{-3}) \simeq D/E^{-3}$ 、 D は定数と仮定し、IMFP の一般式を得た。

IMFP λ_i は定義より

$$\lambda_i = 1/n_i \sigma_{\text{tot}} \quad (9)$$

である。この式に(8)式を代入し、さらに定数項を整理すれば次式が得られる。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]} \quad (10)$$

ここで、 E_p は自由電子パルクプラズモンエネルギー、 β, γ, C, D は物質に固有な定数である。

(10)式を用いて元素ごとに決定したパラメータの値を Table 1 に示す。この表から明らかのように、パラメータフィッティングにより、50~2000 eV の範囲において相対誤差 3 % 以内で個々に Penn のアルゴリズムを用いて計算した結果に一致させることができる。

Pt, Mg の結果については、すでに Fig. 4, 5 に示してある。これらの図において、実線が(10)式によってフィットしたものである。自由電子的な金属である Mg でも、複雑なエネルギーロススペクトルを持つ貴金属である Pt であっても 50~2000 eV の間でよく一致している。また、図中の鎖線は(10)式において $C=0, D=0$ としたときの結果 (TPP-1 相当する) である。これより C, D 項の効果が 300 eV 以下のエネルギー領域で顕著であることが理解できる。

3.3 IMFP の一般式

Table 1 の結果を基にして、(10)式の 4 つのパラメータを物質に固有の定数で表すことを試みた。その結果、

Table 1 Calculated Results of Curve Fitting with Equation (10)
Energy range: 50–2000 eV

	β	γ	C	D	RMS (%)	Max (%)
C	0.0159	0.117	0.905	18.4	0.1	-0.4
Mg	0.0661	0.143	3.11	101.	0.6	1.5
Al	0.0451	0.0951	0.852	25.4	0.7	-2.0
Si	0.0329	0.0919	0.543	13.3	0.5	1.8
Ti	0.0291	0.122	1.21	18.5	0.2	0.5
V	0.0206	0.107	1.02	23.9	0.2	-0.4
Cr	0.0196	0.0932	1.36	33.4	0.4	0.8
Fe	0.0155	0.0742	0.991	30.4	0.8	1.7
Ni	0.0137	0.0519	0.792	27.7	1.0	2.4
Cu	0.0127	0.0439	0.513	20.6	1.0	2.3
Y	0.0753	0.0975	3.22	64.3	0.6	-1.7
Zr	0.0451	0.0977	1.91	38.1	0.8	-2.0
Nb	0.0283	0.0624	0.990	22.8	0.7	-1.8
Mo	0.0273	0.0706	1.43	31.5	0.7	2.5
Ru	0.0188	0.0814	1.37	33.5	0.5	-1.6
Rh	0.0186	0.0758	1.43	38.5	0.5	-1.7
Pd	0.0142	0.0648	0.567	14.2	0.5	-1.2
Ag	0.0200	0.0574	1.69	54.8	0.9	-2.2
Hf	0.0510	0.0351	0.024	15.6	0.3	0.8
Ta	0.0481	0.0404	1.51	59.0	0.6	2.3
W	0.0396	0.0383	1.04	35.0	0.3	-0.8
Re	0.0386	0.0388	1.78	62.2	0.6	1.5
Os	0.0281	0.0343	0.818	32.2	0.1	-0.4
Ir	0.0237	0.0347	0.494	19.1	0.5	-1.3
Pt	0.0232	0.0384	0.751	27.1	0.2	-0.6
Au	0.0235	0.0424	1.57	55.7	0.8	-2.0
Bi	0.0624	0.0637	3.28	115.9	0.6	1.3

RMS: RMS difference (%)

Max: Maximum difference (%)

次式が最もよい結果を与えた。

$$\beta = -0.0216 + 0.944/(E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 7.39 \times 10^{-4} \rho \quad (11)$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.50} \quad (12)$$

$$C = 0.0650/U^2 - 0.130/U + 1.11 \quad (U > 0.14) \quad (13)$$

$$D = 1.91/U^2 - 5.12/U + 35.3 \quad (U > 0.14) \quad (14)$$

ここで、 E_g は非伝導体におけるバンドギャップエネルギー (eV 単位)、また、 $U = Nv \cdot \rho / A$ である。(11), (12) 式は、先にわれわれが 200~2000 eV の範囲で得た IMFP の一般式 (TPP-1 と呼ぶ) と同様な形である。

この一般式を用いて計算した IMFP を TTP-2 として、Mg および Pt について、Fig. 6, Fig. 7 に示す。これらの図が示すように、TTP-2 は 50~2000 eV という

Fig. 6 Comparison of calculated IMFP values for magnesium (open circles) with the fit (solid line) using the modified Bethe equation [Eq. (10)], and the predictions (dash line) of general formula TPP-2 [Eqs. (10)–(14)] using values of parameters for Mg.

Fig. 7 Comparison of calculated IMFP values for platinum (open circles) with the modified Bethe equation (solid line) and the general formula TPP-2 (dashed line) using values of parameters for Pt.

広い範囲にわたり、典型的な自由電子の金属である Mg でも、非典型的な貴金属である Pt であっても IMFP の変化をよく表している。

TPP-2 を用いて計算した IMFP の値と Penn のアルゴリズムにより個々に計算した IMFP の値の RMS 誤差の値は 27 の元素において 50 eV では 24%，100 eV においては 15%，200 eV では 14% であった。最も大きい誤差は C, Ni, Cu におけるおよそ 50% (50 eV) であった。これは、100 eV 以下の低エネルギー領域におけるエネルギーロススペクトルの物質に対する依存性が複雑であり、(13), (14) 式では十分にその変化を表すことが出来ないためであると考えられる。ただし、100 eV 以下の領域は IMFP 値も小さく、この誤差は大きな問題とはならないと考える。したがって、ここで得た IMFP の一般式は Table 1 に示した元素以外の IMFP を計算する場合により指標となると考えられる。

4. ま と め

27 の元素について 50～2000 eV の範囲における IMFP を計算した。50～200 eV の範囲では IMFP のエネルギー依存性は元素により著しく異なっていることが明らかになった。この違いは低エネルギー領域におけるエネルギー損失関数の形の違いによると考えられる。

また、計算した IMFP は拡張した Bethe の式を基にして得られた一般式で表すことができることをみいだした。さらに、この式の 4 つのパラメータを元素に固有な

幾つかの定数で表す一般式を見いだした。この新しい式の妥当性は、特に化合物についてさらに検討する必要があるが、IMFP のエネルギーや物質に対する依存性を推定するのに有効であると考えられる。

【文 献】

- 1) D. R. Penn: Phys. Rev. B, **35** (1987) 482.
- 2) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal., **11** (1988) 577.
- 3) J. Lindhard and M. Scharff: Kong. Danste Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd., **33**, No. 14 (1963).
- 4) V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams: "Calculated Electronic Properties of Metals", Pergamon, New York (1978).
- 5) D. A. Papaconstantopoulos: "Handbook of the B and Structure of Elemental Solids", Plenum, New York (1986).
- 6) C. J. Powell: Ultramicroscopy, **28** (1989) 24.
- 7) H. Bethe: Ann. der Physik, **5** (1930) 325.
- 8) U. Fano: Phys. Rev., **95** (1954) 1198.
- 9) M. Inokuti: Rev. Mod. Phys., **43** (1971) 297.
- 10) C. J. Powell: Surf. Interface Anal., **7** (1985) 256; *ibid.* **10** (1987) 349.
- 11) C. J. Powell, in: Electron Beam Interactions with Solids for Microscopy, Microanalysis and Microlithography, D. F. Kyser, H. Niedrig, D. E. Newbury and R. Shimizu (Eds.), (Scanning Electron Microscopy, AMF O'Hare, 1984) pp. 19–31.
- 12) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Proc. IVC-11/ICSS-7 (Sep. 25–29, Cologne, 1989) (in press).