

電子収量法での観察深さの検討

田渕雅夫^{1, 3, 4}、原碧生²、柴山茂久³、中塚理^{3, 4}

¹名古屋大学シンクロトロン光研究センター

²名古屋大学工学部、³名古屋大学大学院工学研究科

⁴名古屋大学クリスタルエンジニアリング研究センター

第26回XAFS討論会

立命館大学びわこ・草津キャンパス ローム記念館

2023/9/4(月)~6(水)

30-04、2023/9/6(水) 9:45-10:00

XAFS測定における電子収量法

1. 蛍光法同様、「透過法が使用できない場合」の
代替的な計測法
蛍光法と比べると
 - ・ 自己吸収の効果が小さくスペクトルが歪みにくい
 - ・ 表面付近だけが見える/表面付近しか見えない
2. 試料表面を選択的に見たい場合に積極的に使用される方法

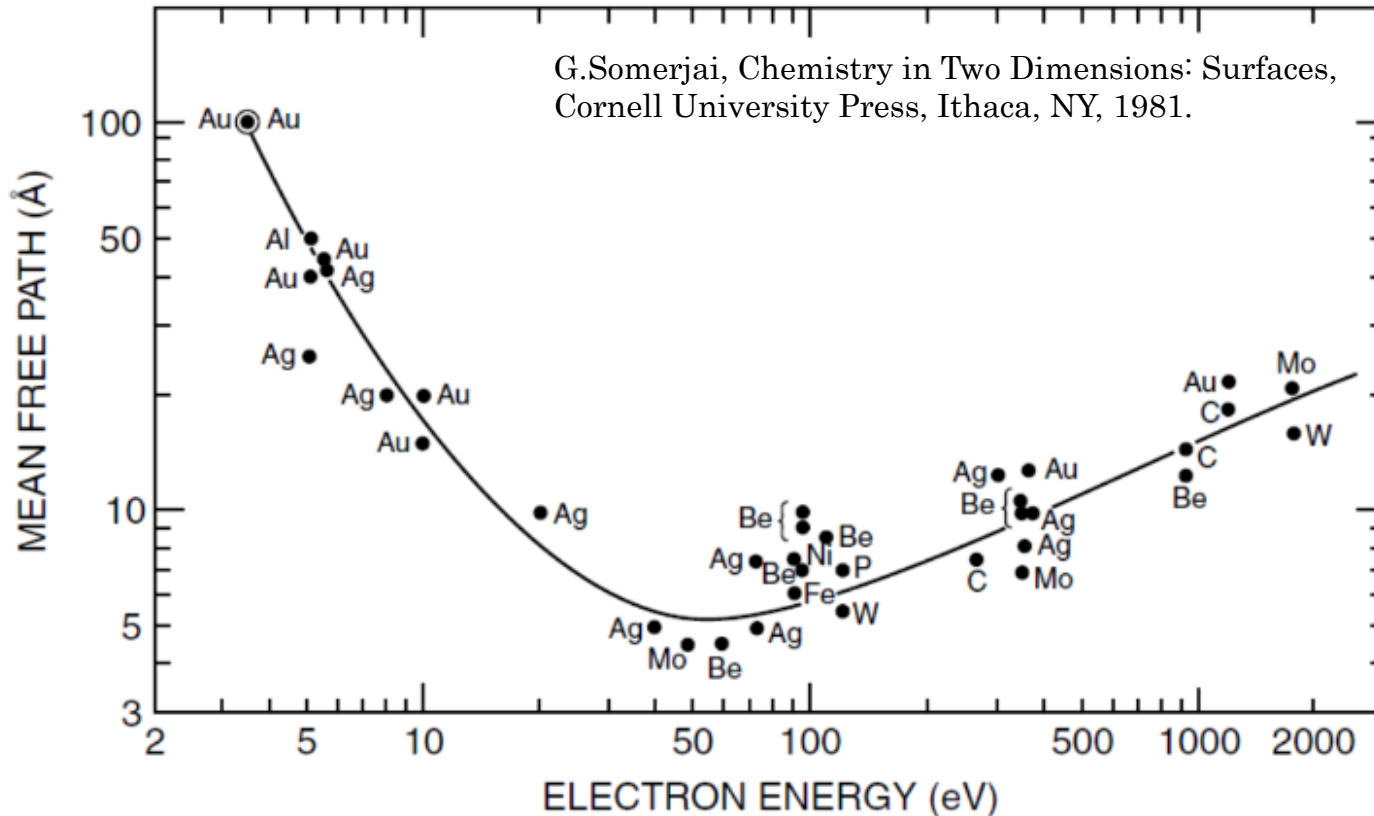
深いと嬉しい



浅いと嬉しい

実際の観察深さは？

電子収量法での観察深さの目安(?)

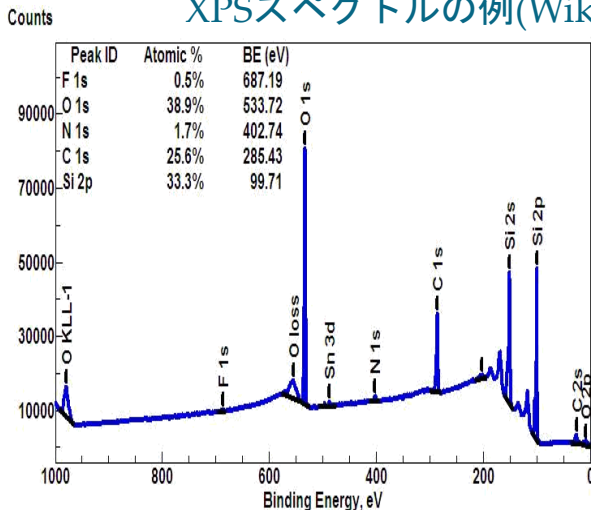


- 電子の平均自由行程はおおよそ電子の運動エネルギーで定まる
- 平均自由行程は高々10nm程度

観察深さはこの数倍程度？

電子収量法での観察深さの目安(?)

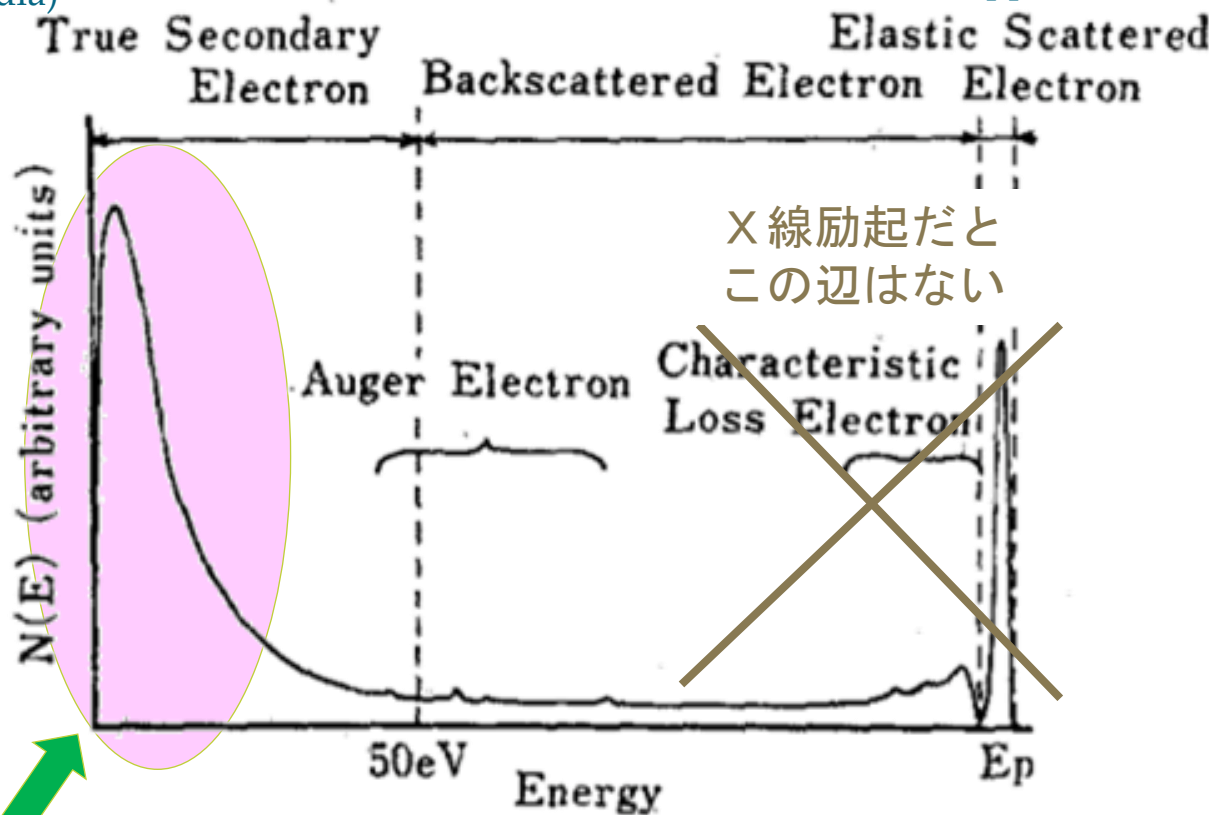
XPSスペクトルの例(Wikipedia)



← 結合エネルギー

光電子やAuger電子に由来する多数のピーク

越川孝範、志水隆一、応用物理、44(3), 1975, pp. 215-230.



→ 運動エネルギー

← 結合エネルギー

エネルギー分解能がない測定のシグナルの大半は、大きく緩和したこのあたりの電子の寄与を見ている

観察深さの励起エネルギー依存性は小さい？

電子収量法での観察深さの目安(?)

- 電子収量での観察深さ：高々10～20nm？
- 励起エネルギー依存性は小さいはず？
- 軟X線領域と硬X線領域での実感の違い

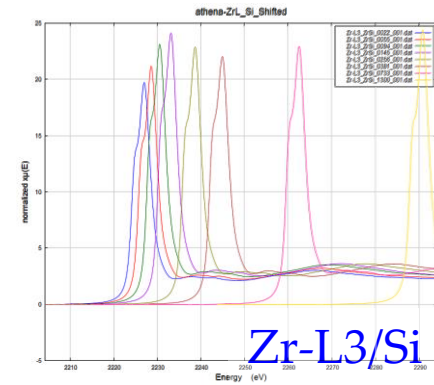
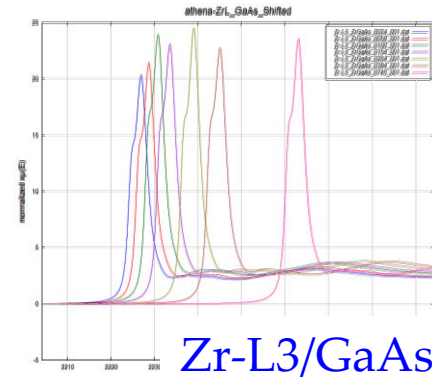
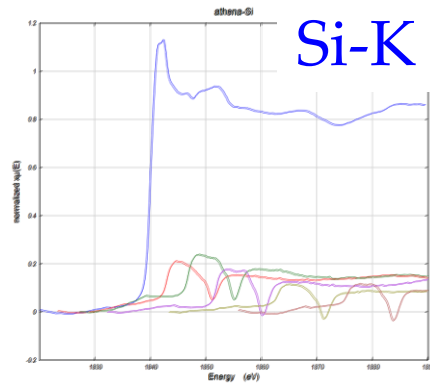
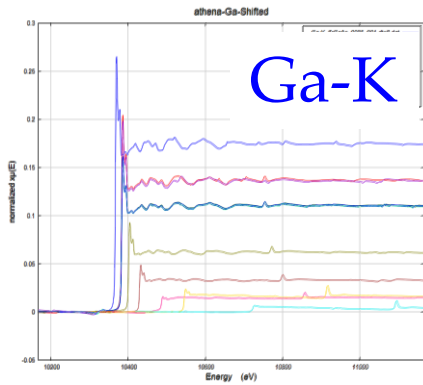
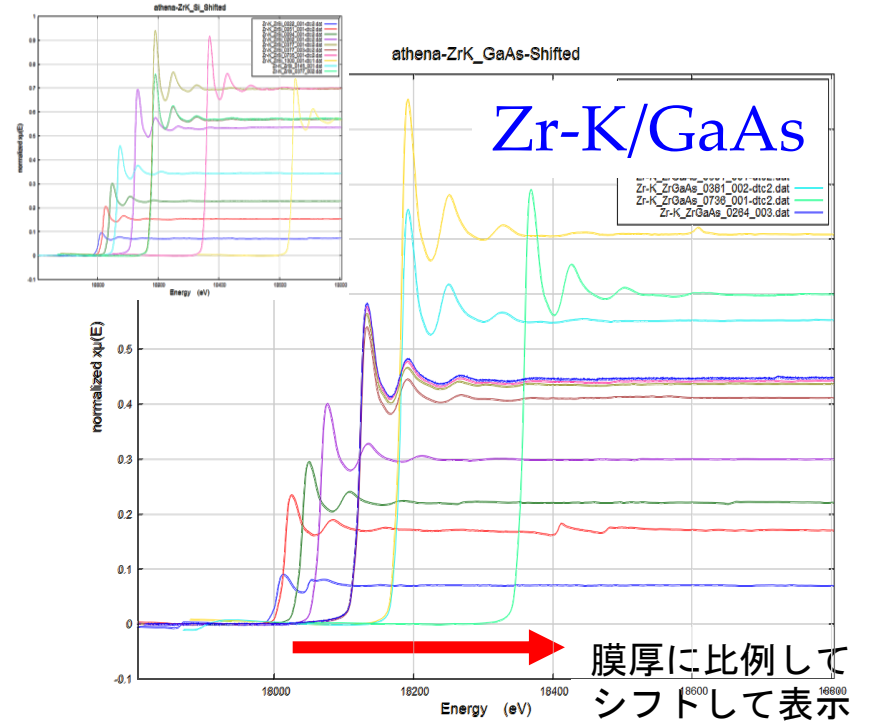
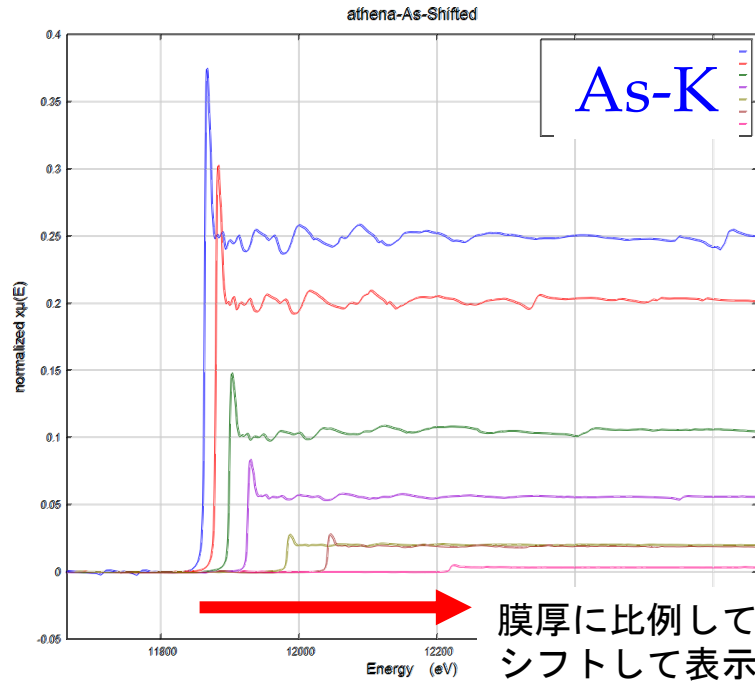
それぞれの試料の事情を無視できる
できるだけ統一的な/系統だった試料で実測

実験

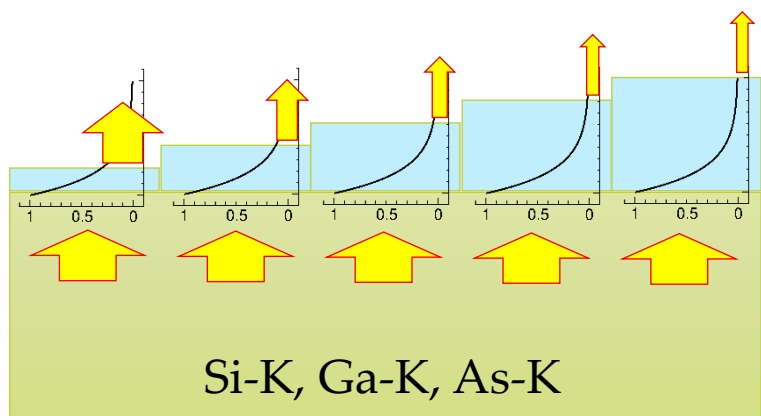
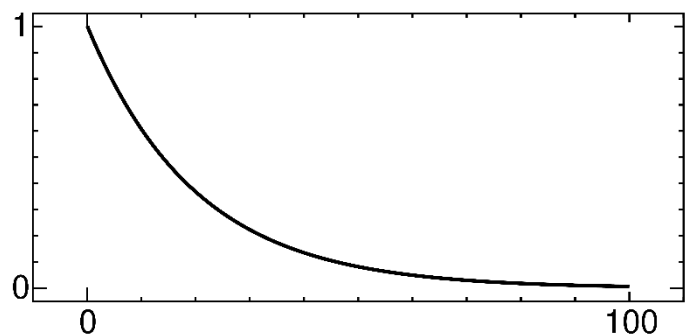
- 試料 : GaAs, Si 基板上にスパッタ法でZrO₂膜を形成
(2種類の基板に同時に製膜、エリプソで膜厚確認)
- 膜厚 : 20nm ~ 1300nm
- 測定対象エッジ : Si-K, Zr-L3, Ga-K, As-K, Zr-K
(各々 1839, 2223, 10367, 11867, 17998eV)
- 測定 : Si-K, Zr-L3 : あいちSR BL6N1, 全電子収量 (45度入射)
Ga-K, As-K, Zr-K : あいちSR BL5S1, 11S2, 転換電子収量
(He置換、5度入射)
- 解析 : 信号強度(athenaの Edge Step の値を採用)の
ZrO₂膜厚依存性から観察深さ(λ)を見積もる

測定結果

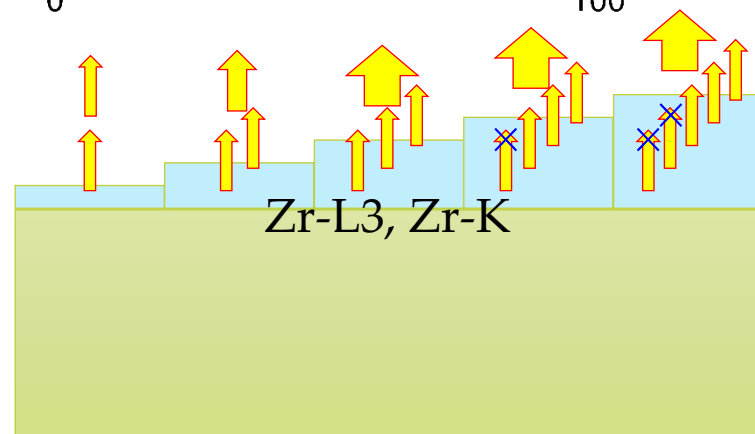
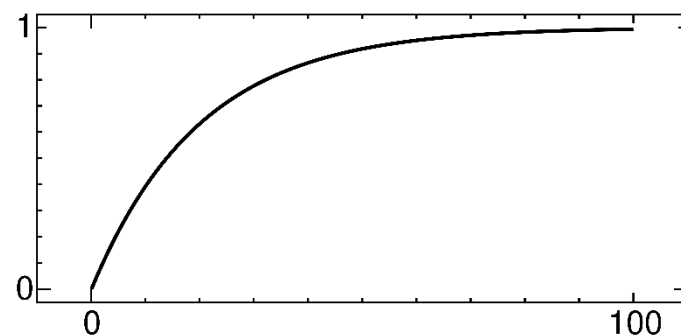
Zr-K/Si



観察深さの見積もり



$$[\text{信号強度}] = A \exp - \frac{[\text{膜厚}]}{\lambda}$$

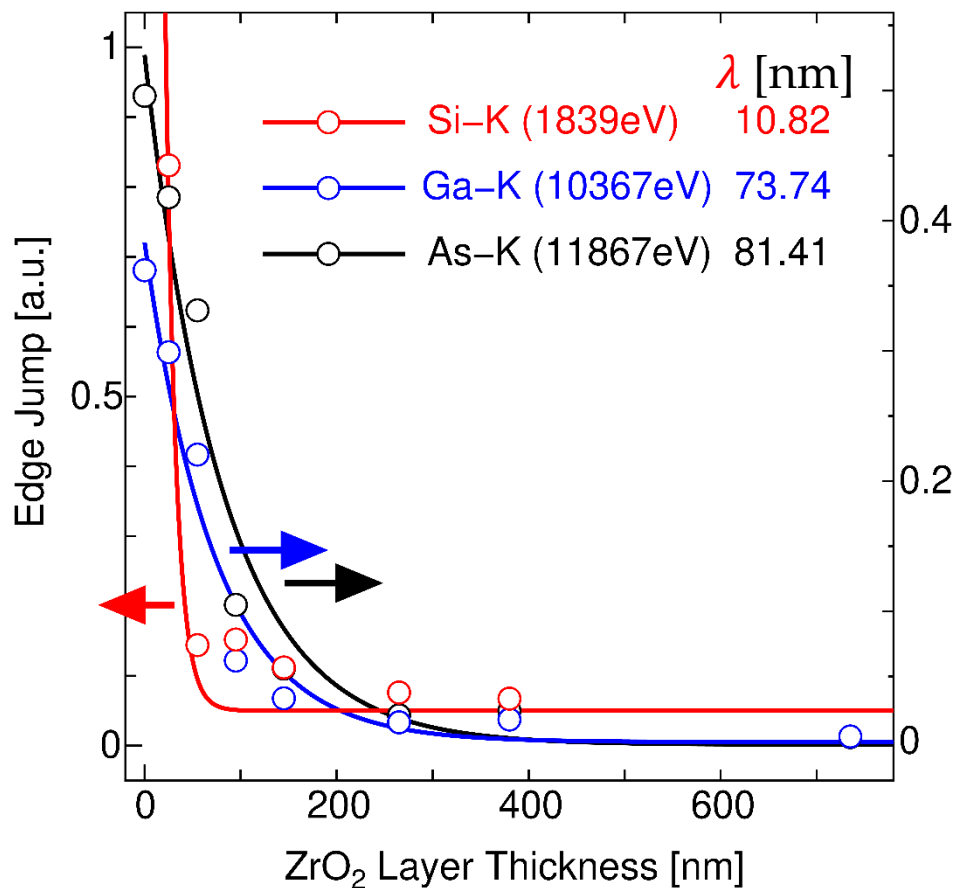


$$[\text{信号強度}] = B \left\{ 1 - \exp - \frac{[\text{膜厚}]}{\lambda} \right\}$$

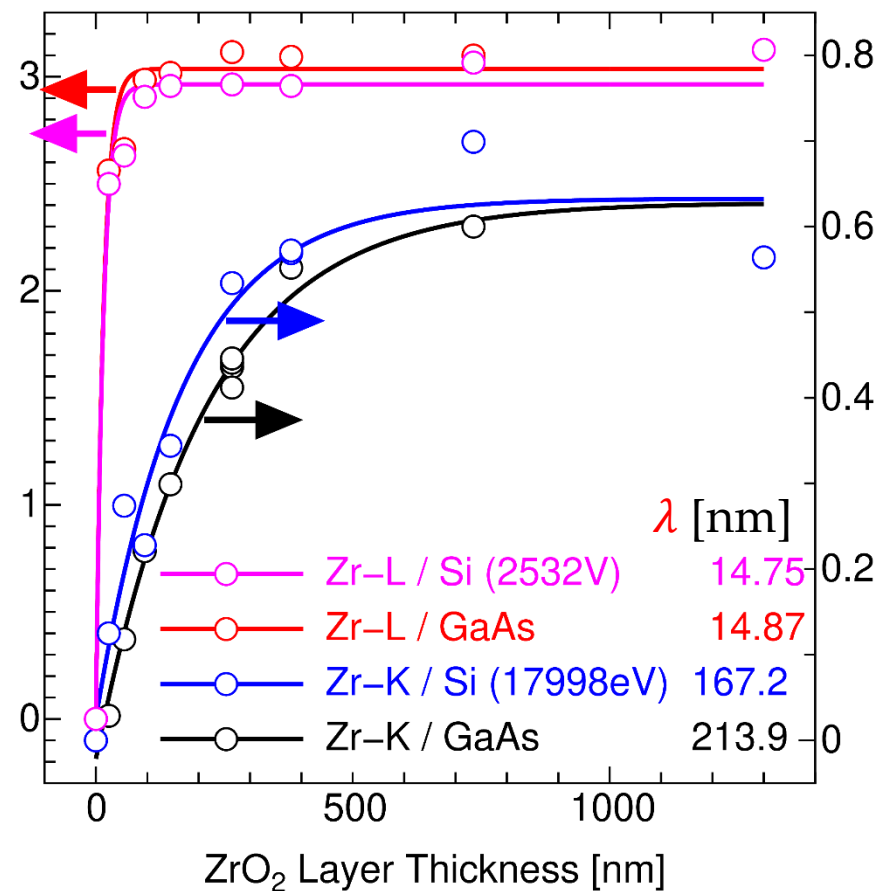
λ : 形式的な「観察深さ」

観察深さの見積もり

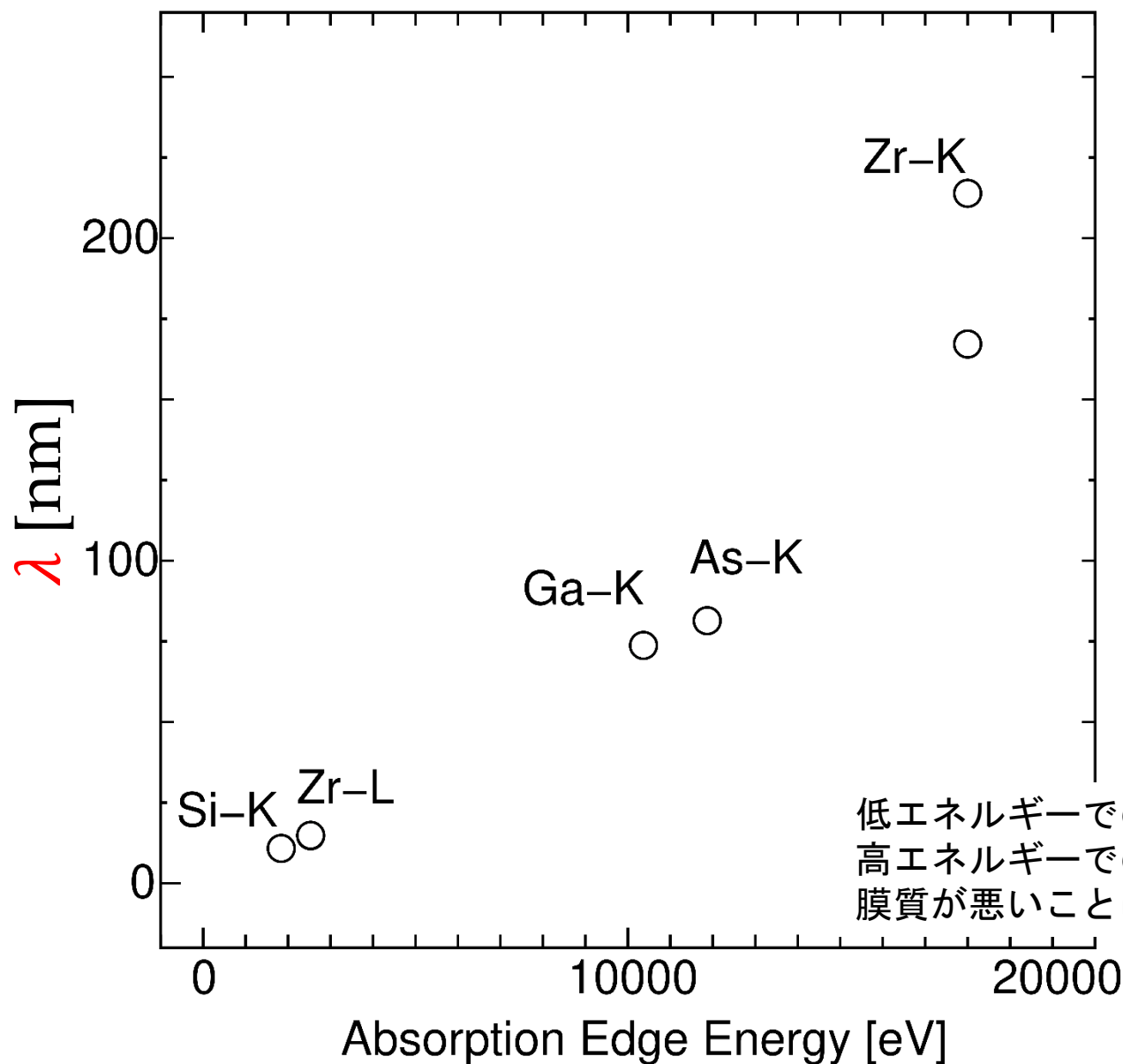
$$\alpha \exp -x/\lambda + \beta$$



$$\beta - \alpha \exp -x/\lambda$$



観察深さの吸収端エネルギー依存性



低エネルギーでのλは小さいので
高エネルギーでの大きなλは
膜質が悪いことによるものではない

まとめ

- 電子収量法での観察深さを、幾つかの元素の吸収端について系統的に調べた
- 結果 2keV : $\lambda \sim 10$ [nm]、10keV : $\lambda \sim 100$ 弱[nm]、20keV : $\lambda \sim 200$ [nm]
- 低エネルギーでの観察深さは平均自由行程の数倍程度 : よくある説明に合致
- 高エネルギーでの観察深さは100nmのオーダー : 現場の実感と合致
- 観察深さが何故励起エネルギー(吸収端)に依存するのは不明
- エネルギー依存についてシミュレーションで検討
 1. パラメータをいじると λ を大きくすることも小さくすることもできるが励起エネルギー依存はほとんど出ない(わずかに変化するがせいぜい10%)
 2. 蛍光X線が介在するシミュレーションでも同様(試料内部で電子 \Rightarrow 蛍光 \Rightarrow 電子の様にエネルギー輸送が起こる場合も考慮)
- 硬X線領域で行う転換電子収量測定では、試料からの電子以外に蛍光X線を検出している可能性もあるが、この可能性は間接的な検証では否定される(測定チャンバを満たすガスをHeではなく、 N_2 や大気にすると、スペクトルは自己吸収の効果で歪むが、Heでは歪は見られない)