

電子収量法での観察深さの検証

田渕雅夫^{1, 3, 4}、原碧生²、柴山茂久³、中塙理^{3, 4}

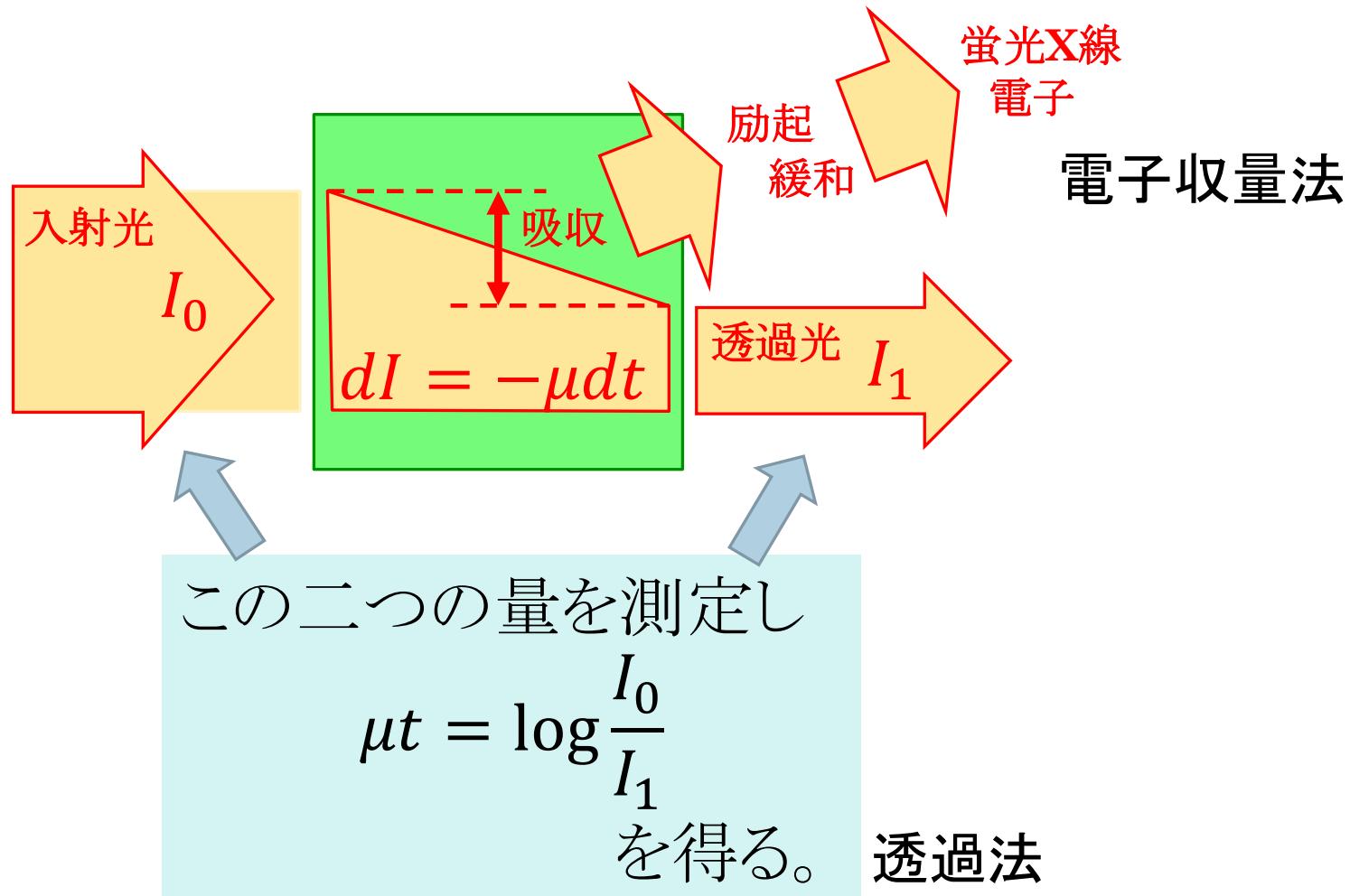
¹名古屋大学シンクロトロン光研究センター

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

- ・電子収量法とは
- ・観察深さを知りたい動機
- ・観察深さを調べる実験
- ・シミュレーションとの比較
- ・観察深さとスペクトルの歪

XAFSの測定モード



電子収量法の使われ方

1. 萤光法同様、「透過法が使用できない場合」の
代替的な計測法

螢光法と比べると

- ・ **軽い元素に対して効率がいい**
- ・ 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

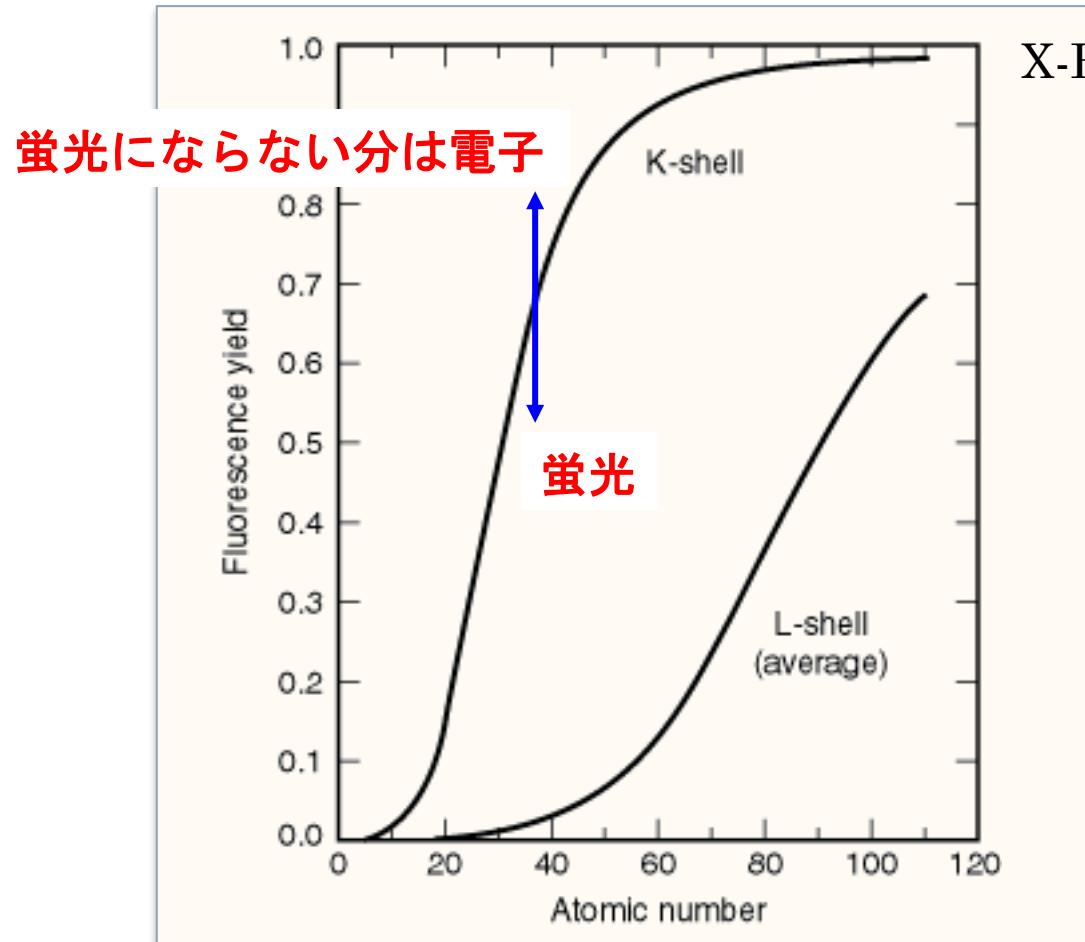


実際の観察深さは？

浅いと嬉しい

蛍光法か電子収量法か 一蛍光分岐比一

コアホールの緩和時に蛍光X線が放出される割合



X-Ray Data Booklet, Section 1.3

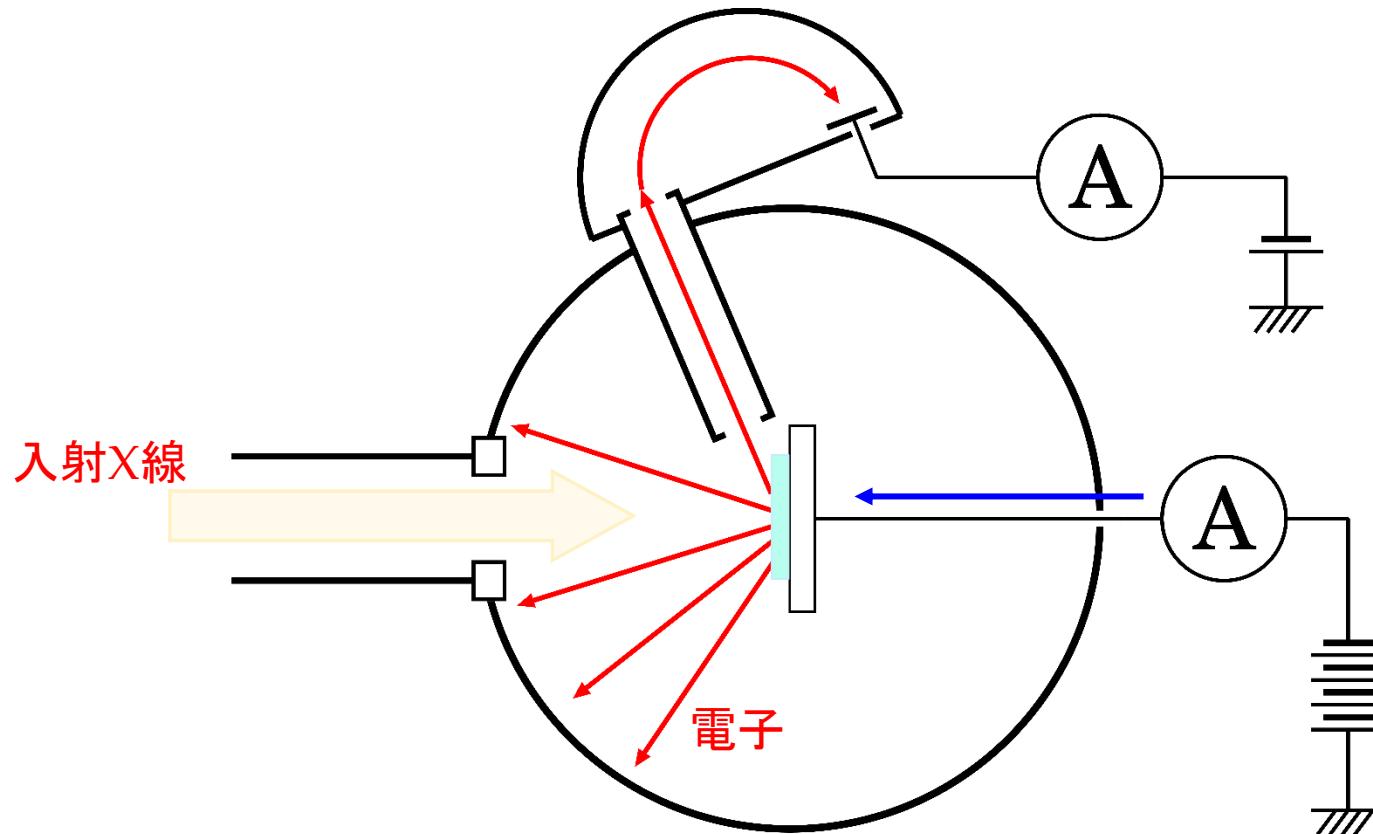
原子番号30ぐらいより軽い原子のK端、L端全般は本当は、電子収量の方が効率が良い。

1. M. O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 307 (1979).
2. M. O. Krause and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 329 (1979).

光電子の計測：電子収量の測定系

真空中の測定(軟X線領域の測定等)なら、電界さえかければ電子を補足できる。

1. 試料に電圧をかけ、試料電流を測る (全電子収量) 今回の話題の
2. 検出器を真空中に入れ、電子を検出する (部分電子収量) 対象はこちら



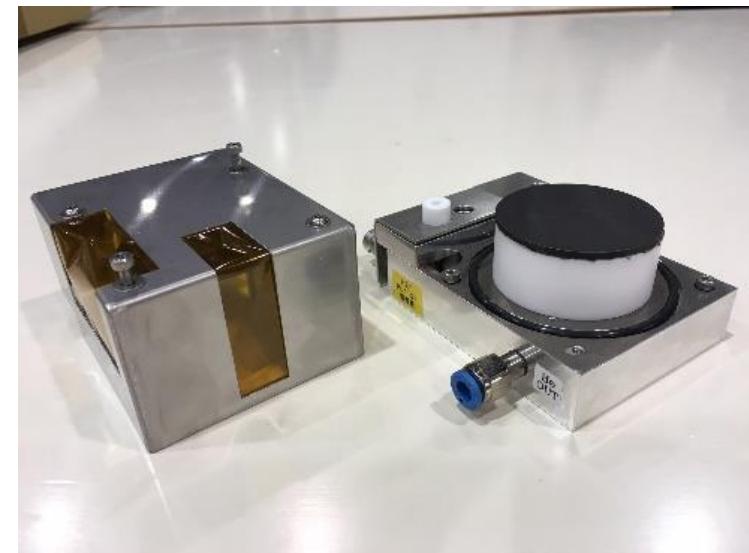
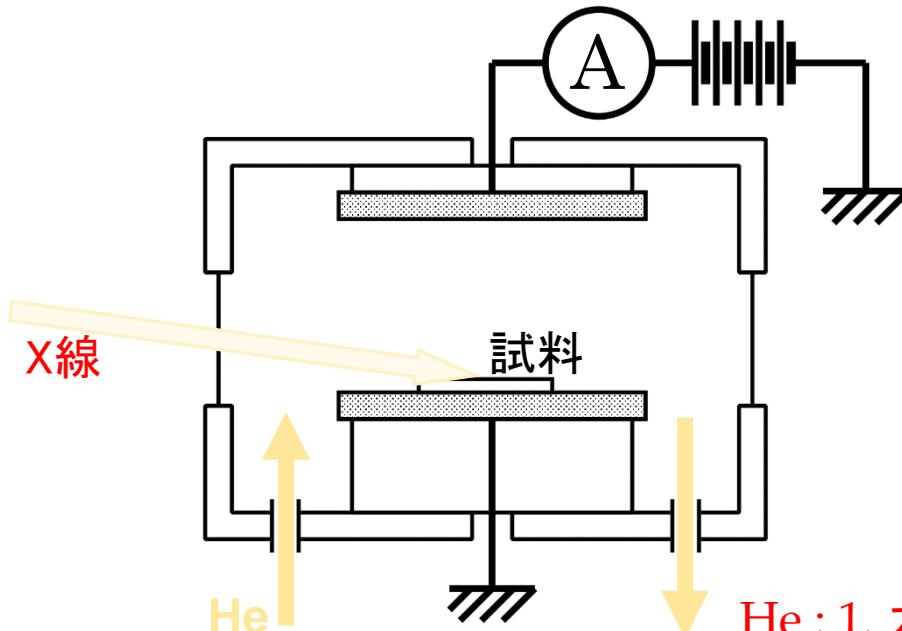
光電子の計測：電子収量の測定系

真空中の測定(軟X線領域の測定等)なら、電界さえかければ電子を補足できる。

1. 試料に電圧をかけ、試料電流を測る (全電子収量)
2. 検出器を真空中に入れ、電子を検出する (部分電子収量)

大気中の測定(硬X線領域の測定等)では、光電子を補足する工夫が必要

1. 硬X線領域だとしても、電子収量の為に真空チャンバを用いるのは一案
2. He を満たした簡易チャンバを使用する (転換電子収量)



He : 1. ガスを入れておくと電荷の増倍効果がある
2. 蛍光X線を吸収すると困る

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

- ・軽い元素に対して効率がいい
- ・自己吸収の効果が小さくスペクトルが歪みにくい
- ・表面付近しか見えない

脱出深さが浅いから
この話は後程

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



実際の観察深さは？

浅いと嬉しい

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

- ・ 軽い元素に対して効率がいい
- ・ 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

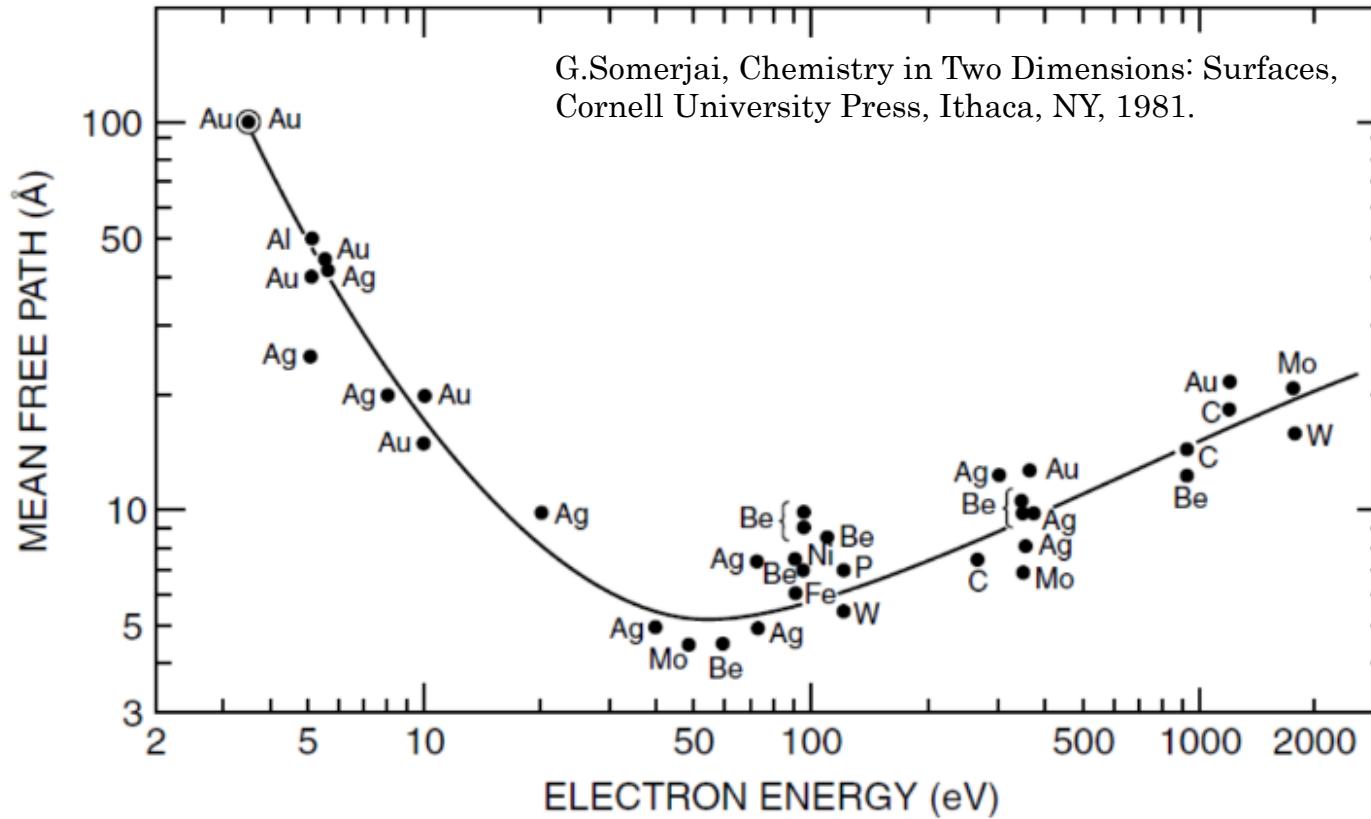


実際の観察深さは？

浅いと嬉しい

- ・電子収量法とは
- ・観察深さを知りたい動機
- ・観察深さを調べる実験
- ・シミュレーションとの比較
- ・観察深さとスペクトルの歪

電子収量法での観察深さの目安(?)

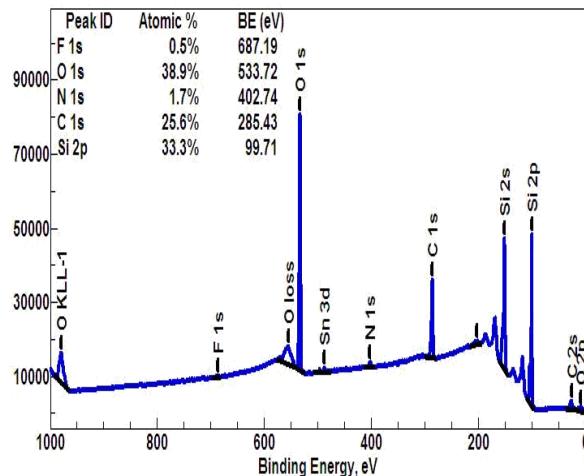


- 電子の平均自由行程は物質によらずおおよそ電子の運動エネルギーできまる
- 平均自由行程は高々10nm程度
 - 観察深さはこの数倍程度？
 - もっと大きくなないか ?? at HX

電子収量法での観察深さの目安(?)

Counts

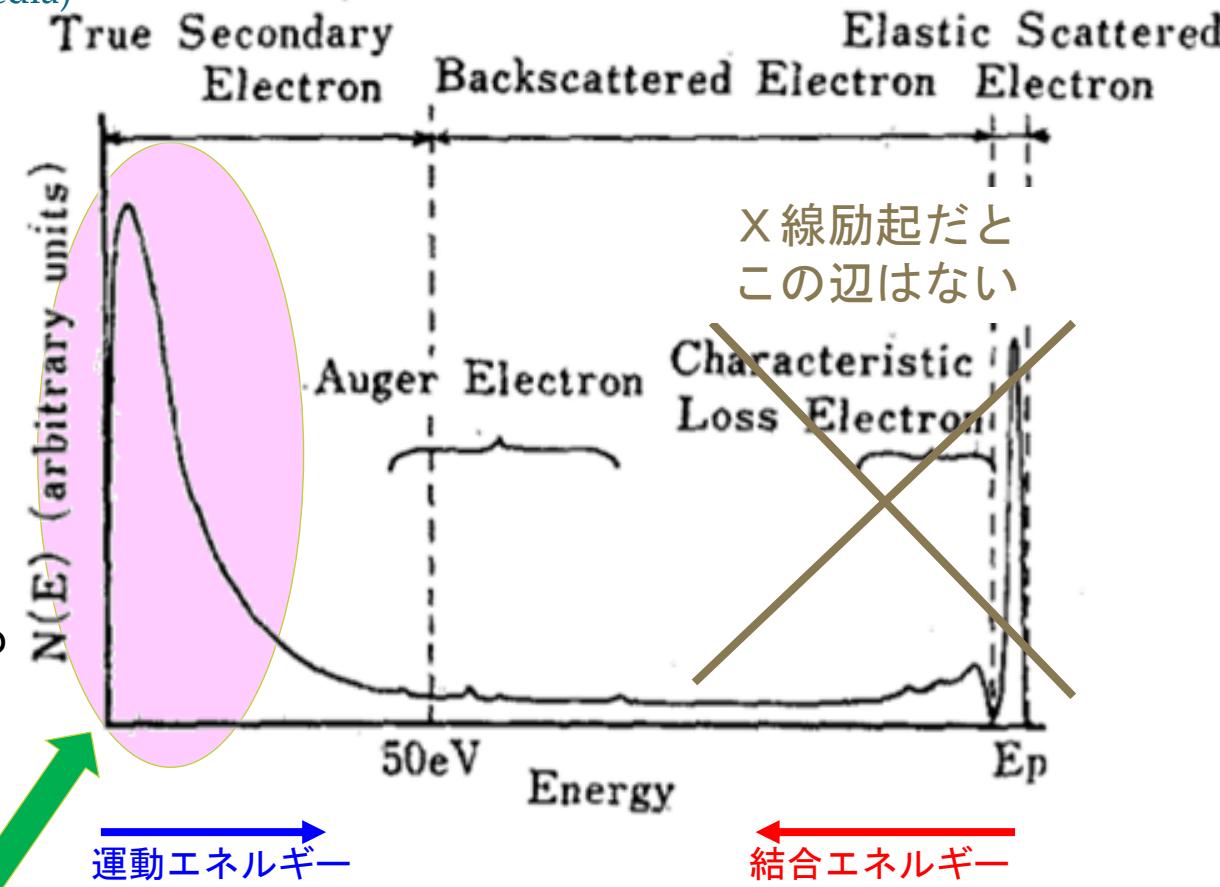
XPSスペクトルの例(Wikipedia)



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.



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(?)

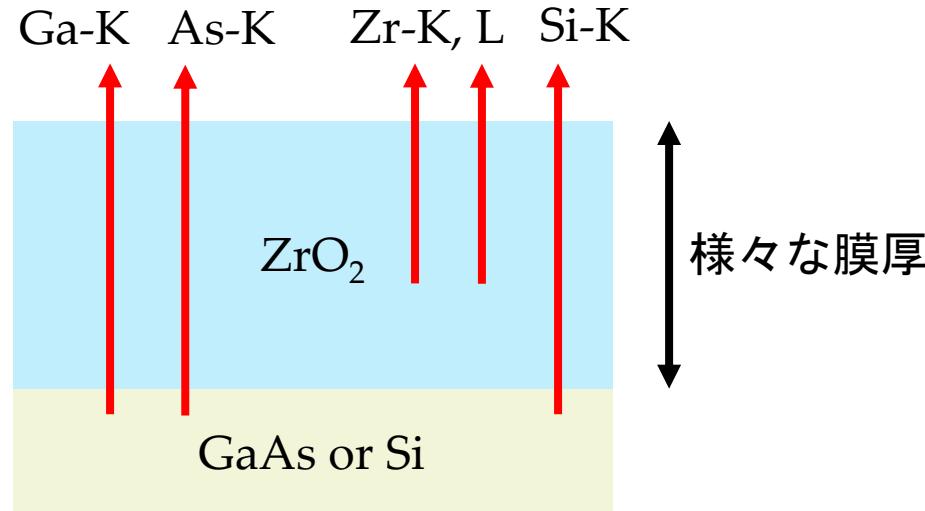
- 電子収量での観察深さ：高々10~20nm？
- 励起エネルギー依存性は小さいはず？
- 軟X線領域と硬X線領域での実感の違い

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

- ・電子収量法とは
- ・観察深さを知りたい動機
- ・観察深さを調べる実験
- ・シミュレーションとの比較
- ・観察深さとスペクトルの歪

実験

- ・試料 : GaAs, Si 基板上にスパッタ法で ZrO_2 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)



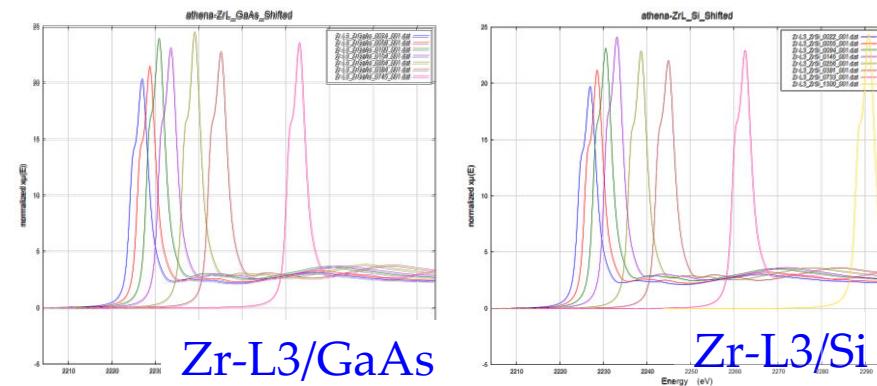
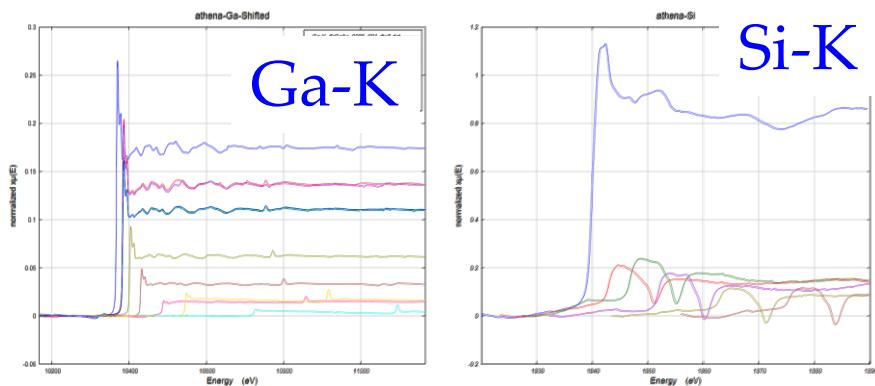
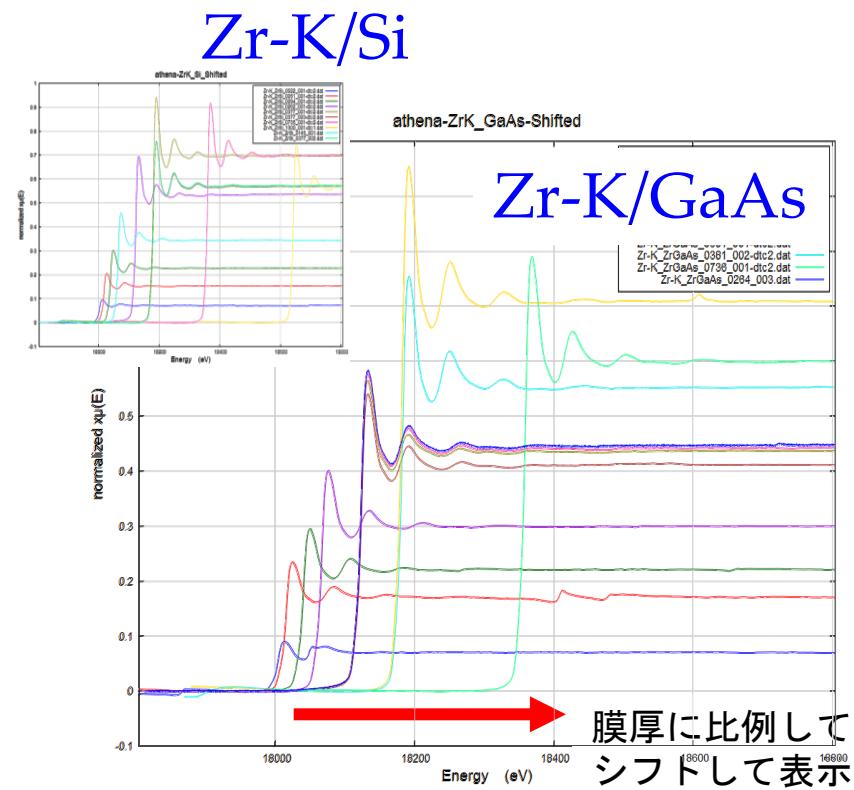
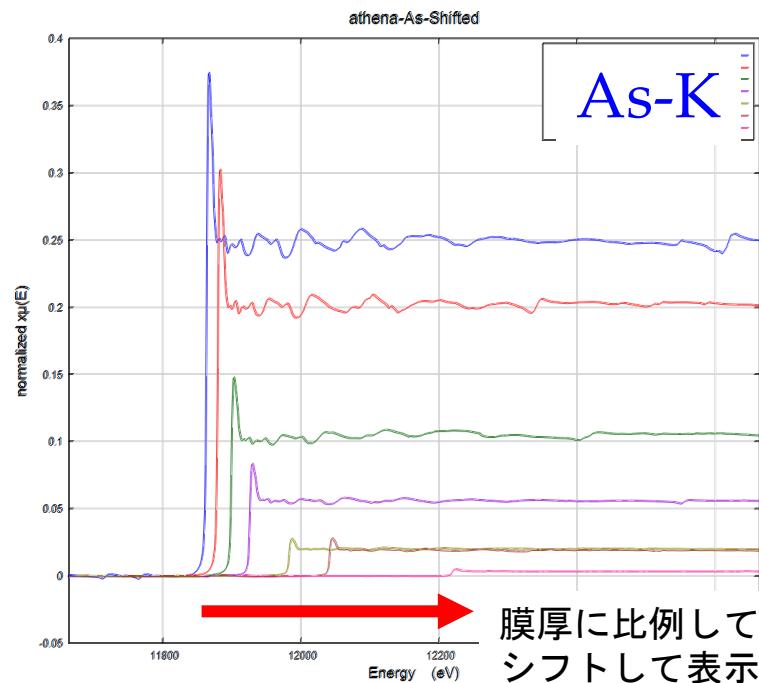
on GaAs と on Si は同時成膜

5つの異なる吸収端を励起した時の観察深さを
(ほぼ)同一の試料で調べることができる。

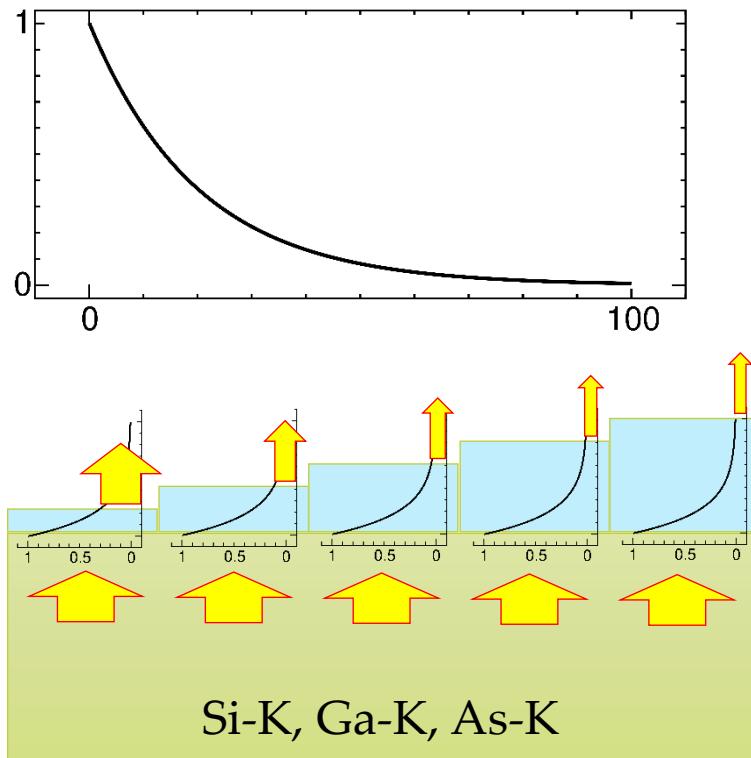
実験

- ・ 試料 : GaAs, Si 基板上にスパッタ法で ZrO_2 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
 ZrO_2 膜厚依存性から観察深さ(λ)を見積もる

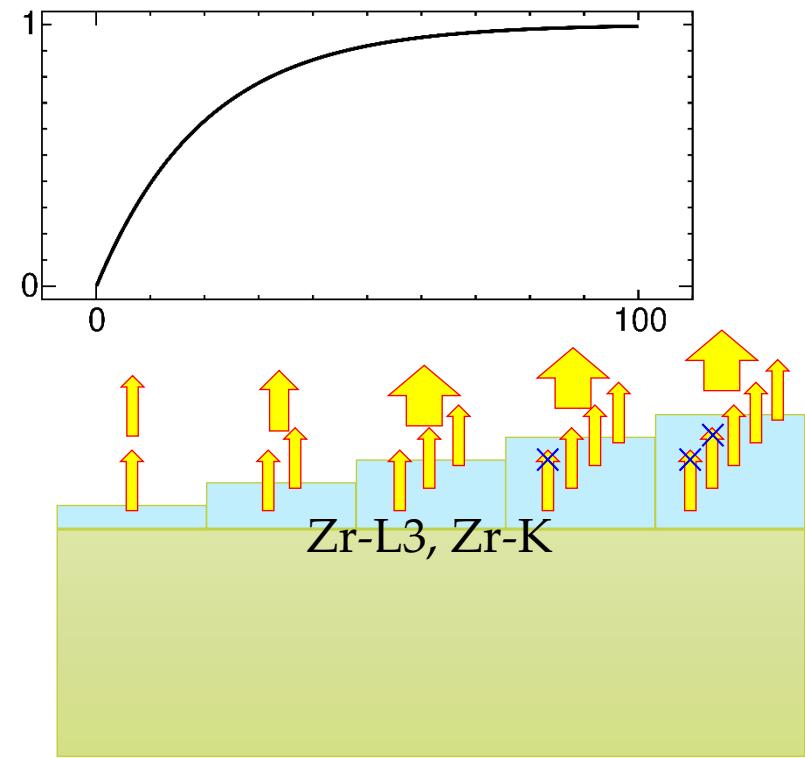
測定結果



観察深さの見積もり



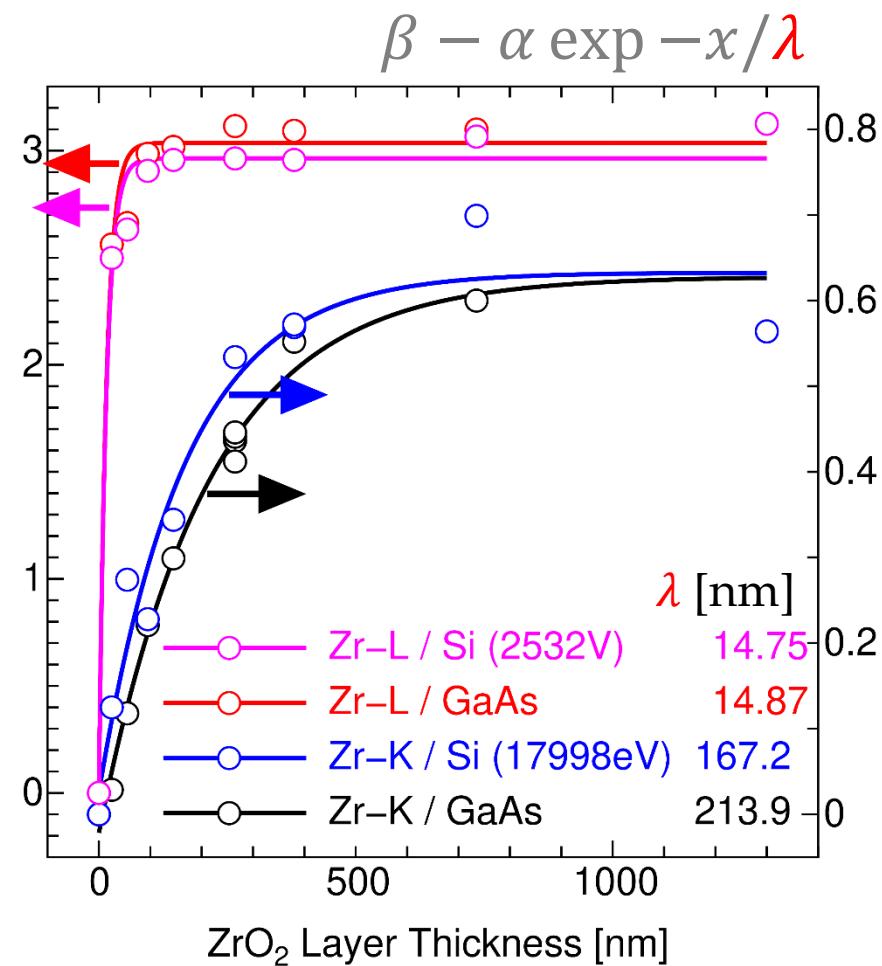
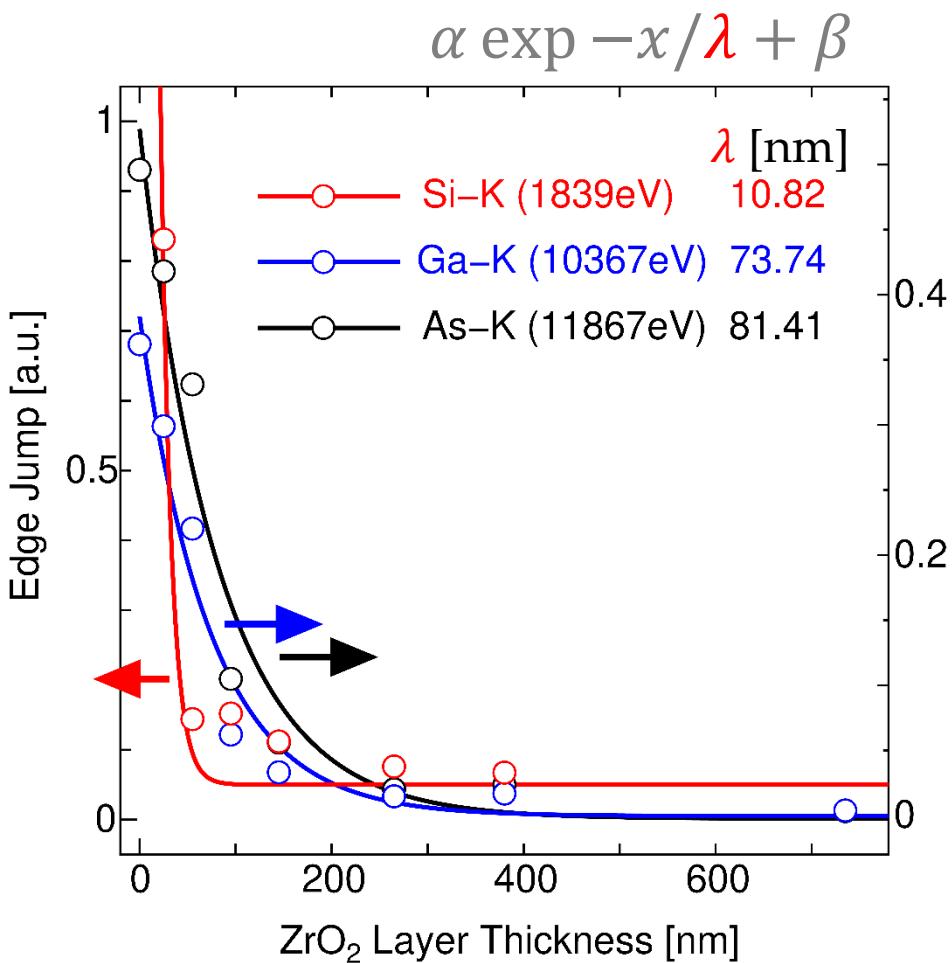
$$[\text{信号強度}] = A \exp - \frac{[\text{膜厚}]}{\lambda}$$



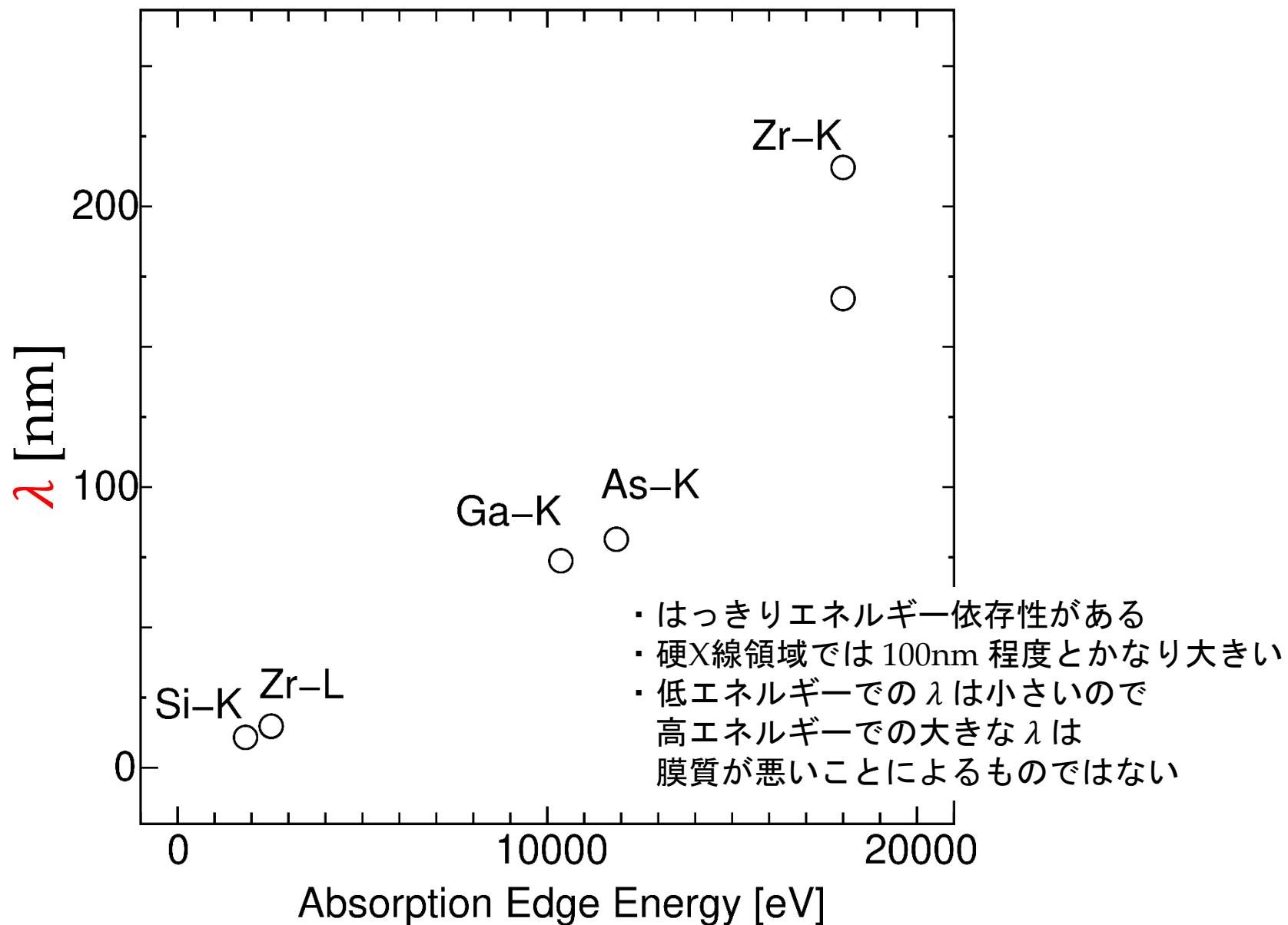
$$[\text{信号強度}] = B \{ 1 - \exp - \frac{[\text{膜厚}]}{\lambda} \}$$

λ : 形式的な「観察深さ」

観察深さの見積もり



観察深さの吸収端エネルギー依存性

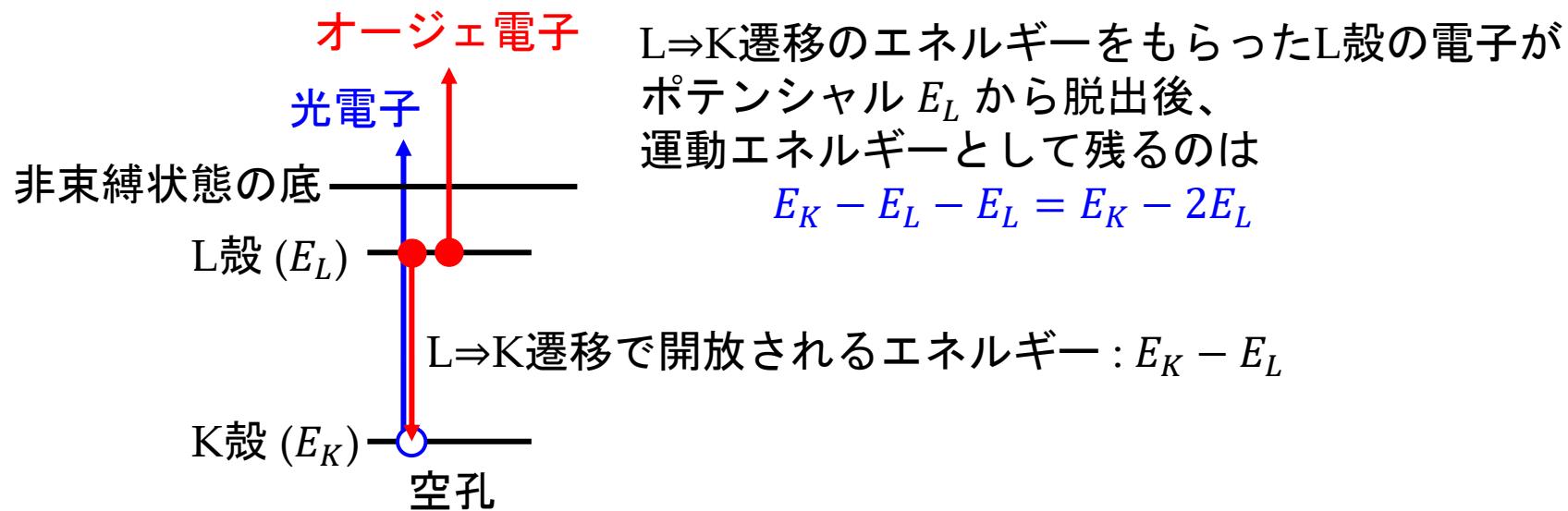
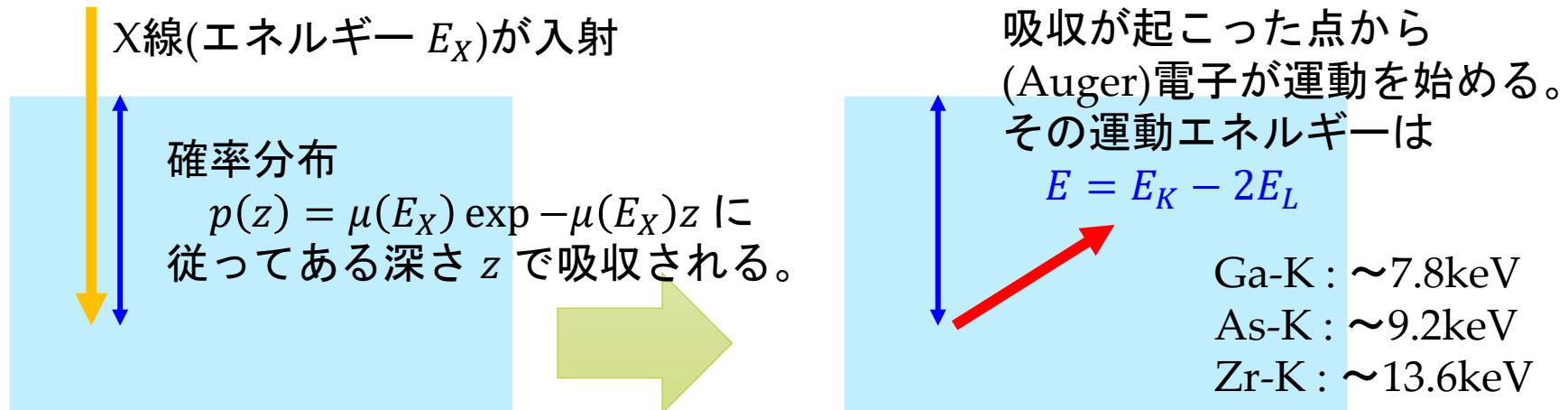


まとめ at XAFS討論会

- 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)に依存するのかは不明
- 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=>蛍光=>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、N₂ 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)

- ・電子収量法とは
- ・観察深さを知りたい動機
- ・観察深さを調べる実験
- ・シミュレーションとの比較
- ・観察深さとスペクトルの歪

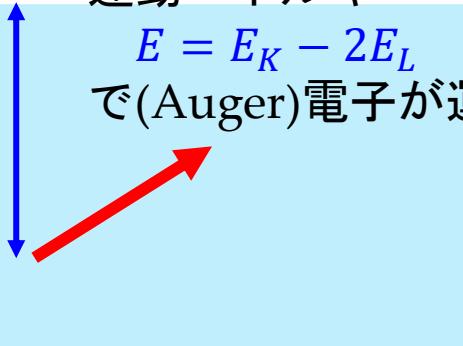
シミュレーション



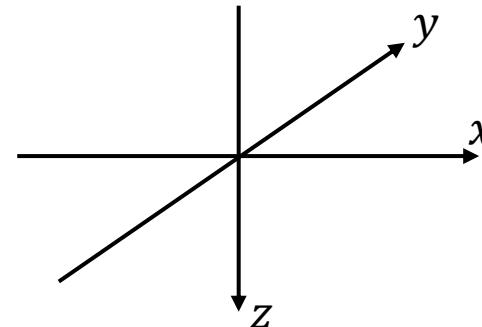
シミュレーション

吸収が起こった点から
運動エネルギー

$E = E_K - 2E_L$
で(Auger)電子が運動を始める。



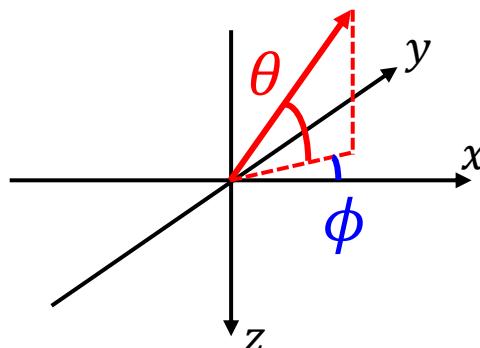
方向はランダム(全天に等確率)だが、
膜面内方向(x, y)への運動に興味はなく
 z の変化だけ追えればいい。



極座標を考えて、 θ だけサイコロをふる。
ただし θ に対する確率分布は一様ではなく

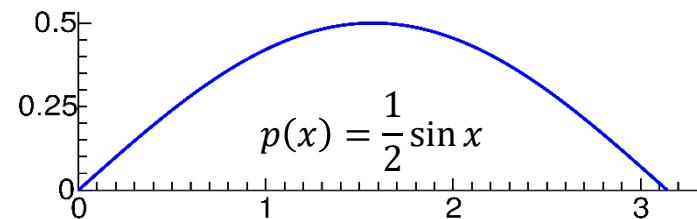
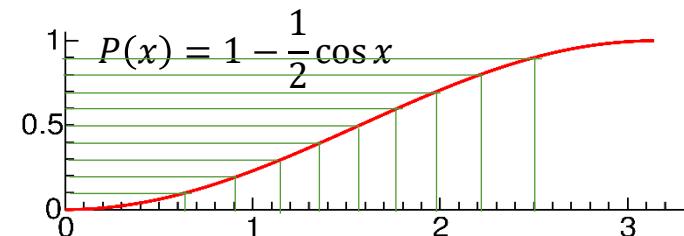
$$p(\theta)d\theta = \frac{1}{2}\sin\theta d\theta$$

だということに注意

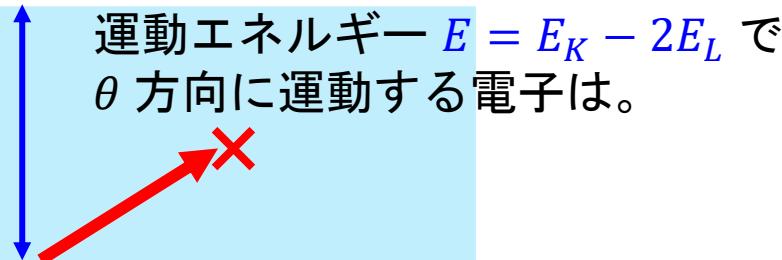


一様乱数から分布を持った乱数を得るには：

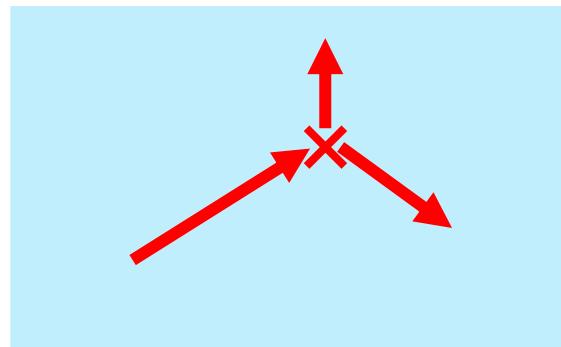
1. 積分確率分布 $P(x) = \int p(x)dx$ を求め
2. $[0,1]$ の一様乱数の逆写像を取れば良い



シミュレーション



- 新しい z が $z < 0$ なら表面脱出。
信号としてカウントする。
- 新しい z が $z > 0$ なら話が続く。



確率分布

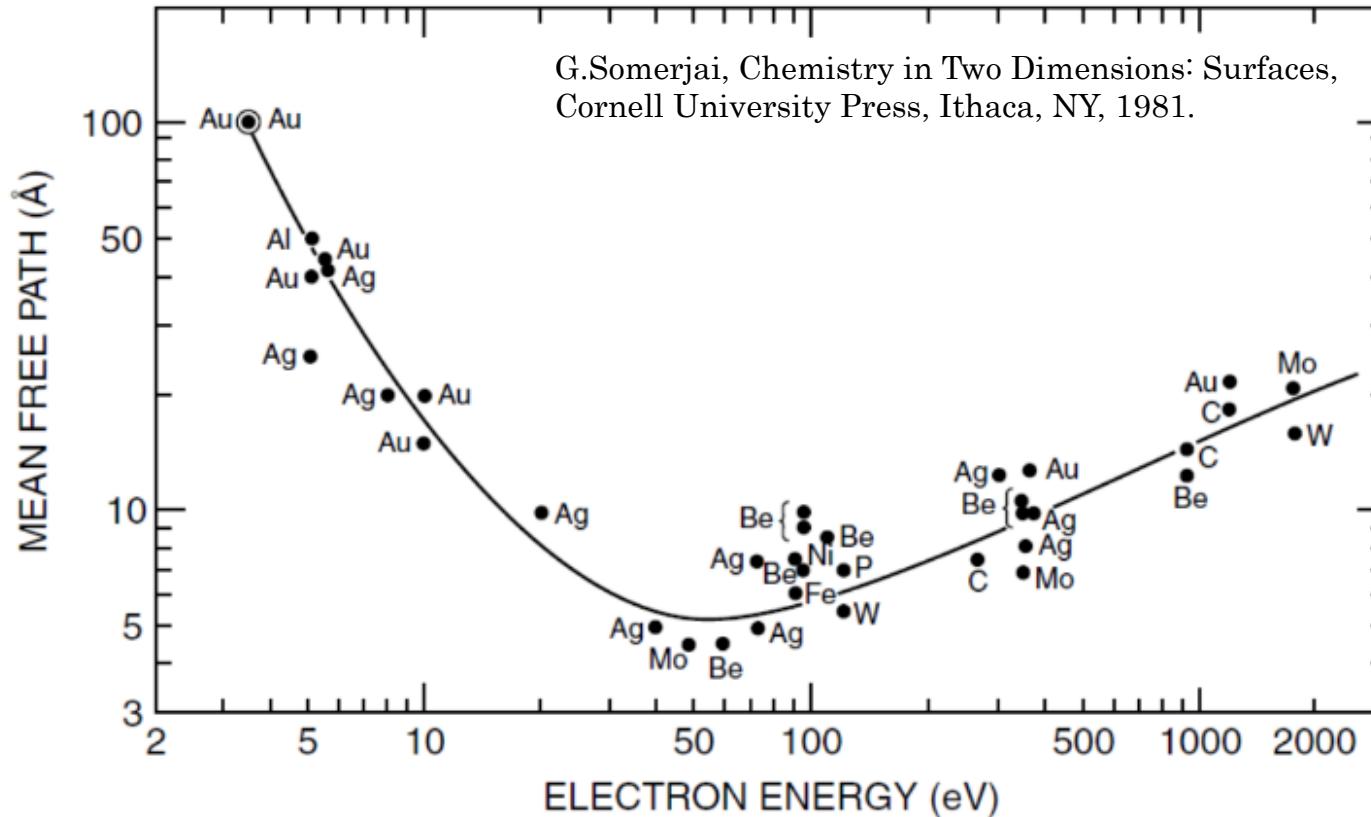
$$p(L) = \frac{1}{\lambda(E)} \exp - \frac{L}{\lambda(E)}$$

に従ってある距離 L で「散乱」される。
(深さは $\Delta z = L \cos \theta$ だけ変化する)

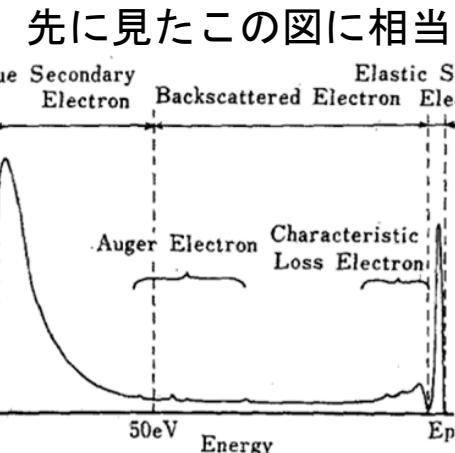
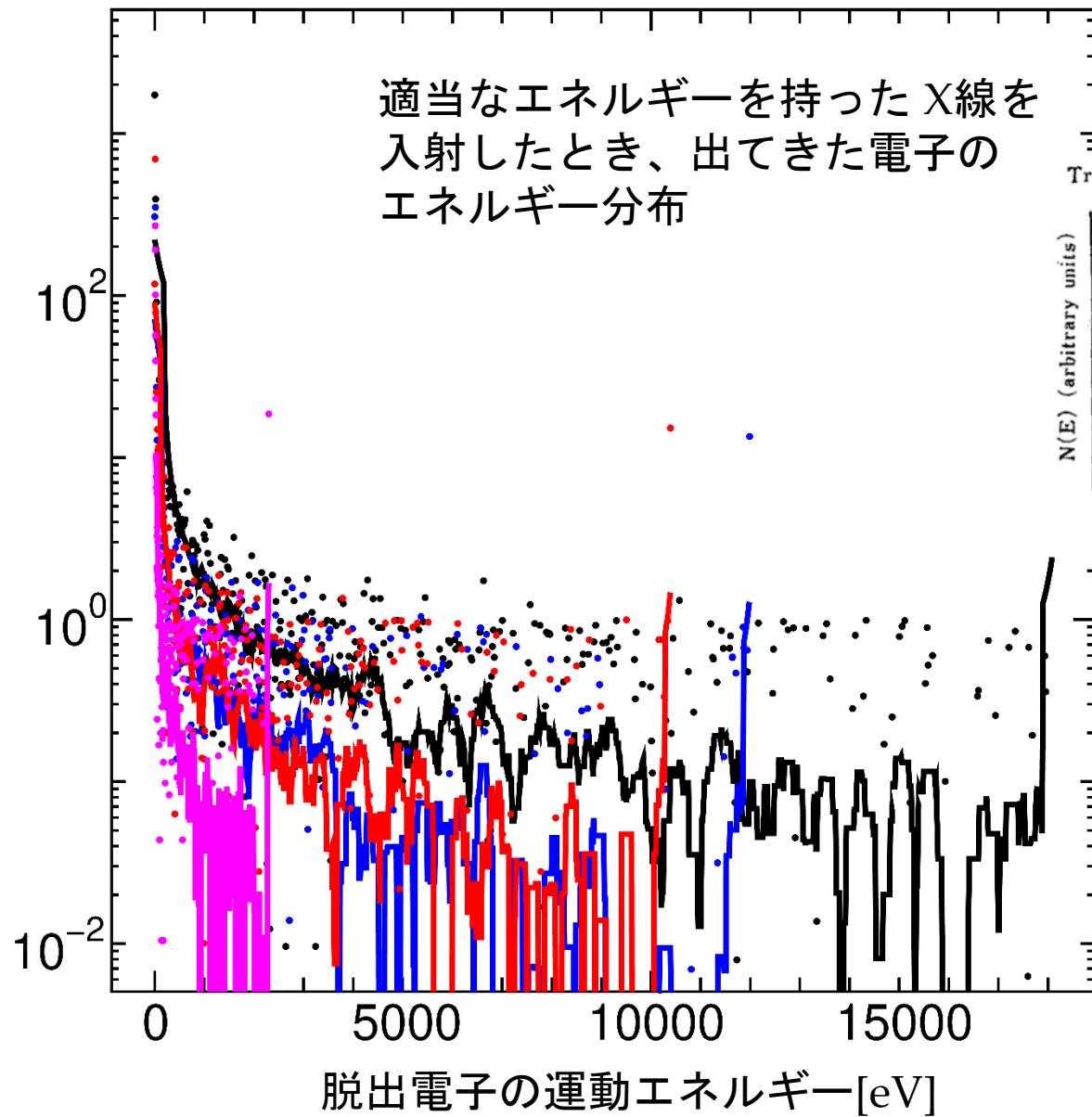
新しい E が $E > E_{min}$ なら話が続く。

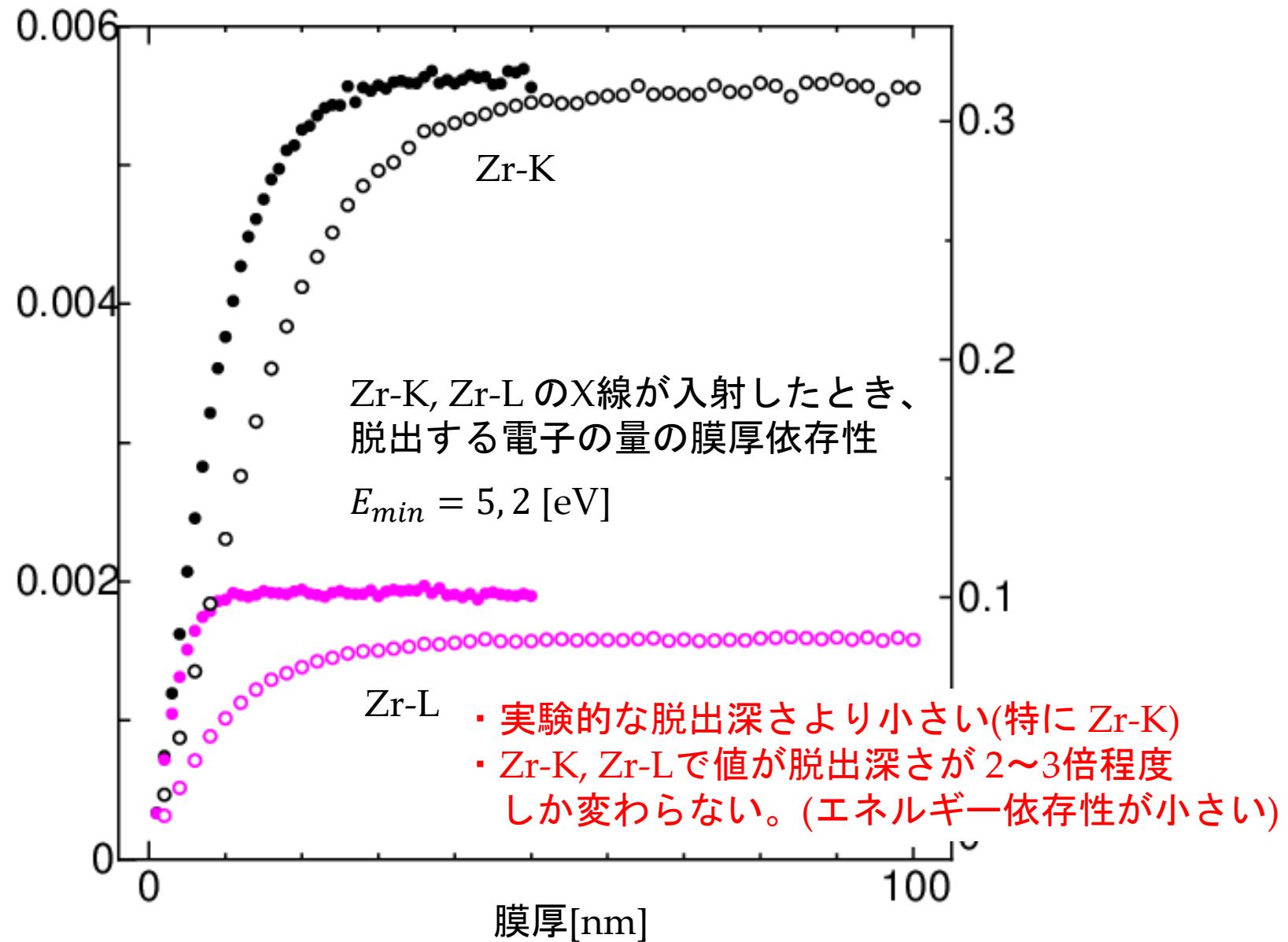
新しい E が $E < E_{min}$ ならその電子は
もう追いかけない。

電子収量法での観察深さの目安(?)

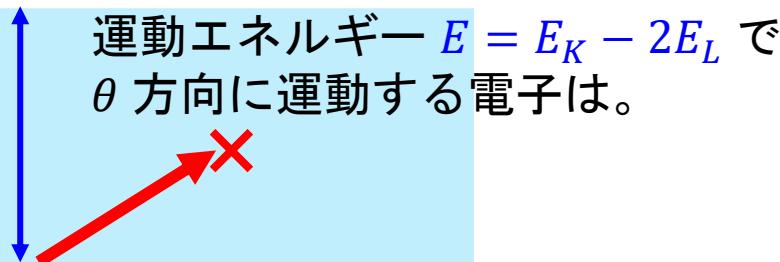


- 電子の平均自由行程はおおよそ電子の運動エネルギーできる
 - 平均自由行程は高々10nm程度
- 観察深さはこの数倍程度 ?
もっと大きくなないか ?? at HX





シミュレーション

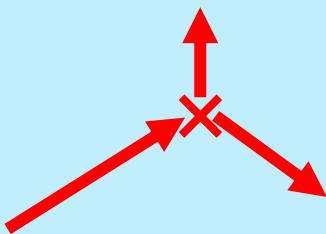
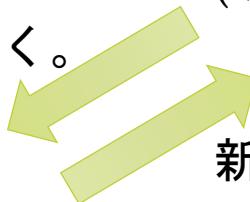


確率分布

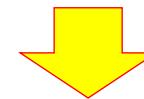
$$p(L) = \frac{1}{\lambda(E)} \exp - \frac{L}{\lambda(E)}$$

に従ってある距離 L で「散乱」される。
(深さは $\Delta z = L \cos \theta$ だけ変化する)

新しい z が $z > 0$ なら話が続く。

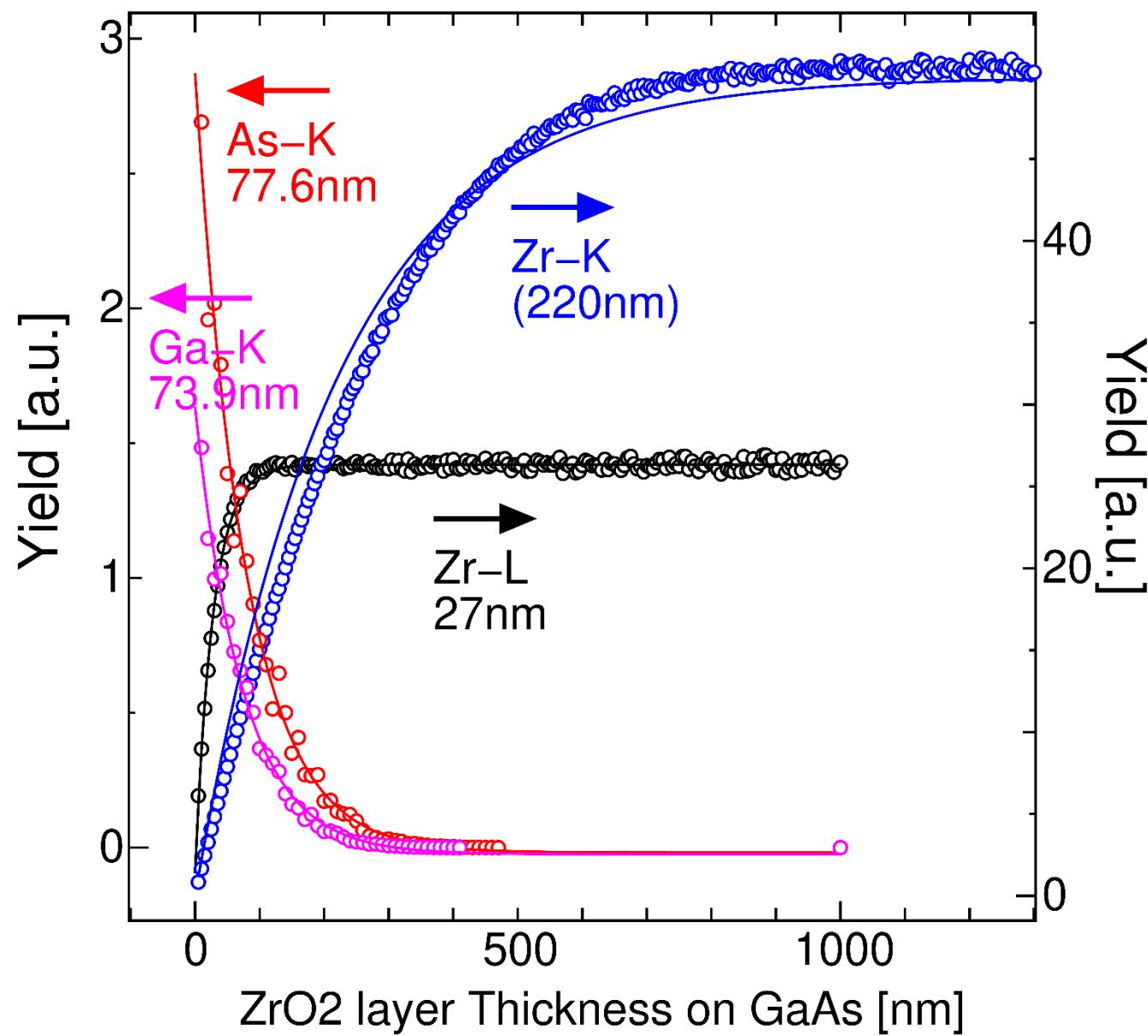


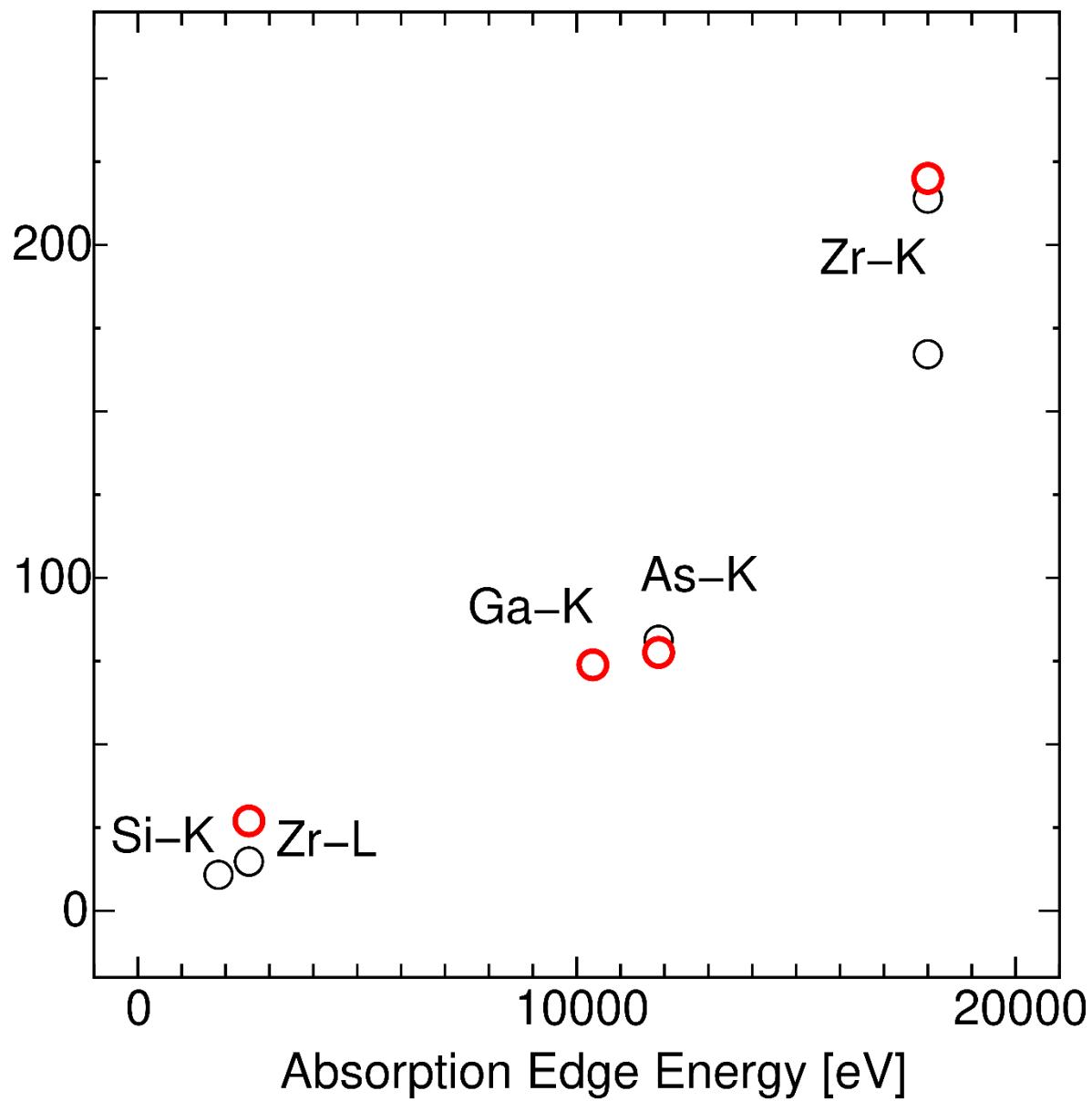
電子が元々持っていたエネルギー E は、
エネルギー E_1, E_2 (但し $E_1 + E_2 = E, E_1 > 0, E_2 > 0$) を
持った電子がランダムな方向 θ_1, θ_2 に運動を始める。



「2つの電子に $E_{small} (< E_{min})$ と $E - E_{small}$ に分配され」
(なので、片方は常にその場で死ぬ)

に変更





何が違う？

- 1) 2つの電子にランダムに分配
- 2) 2つの電子に E_{small} と $E - E_{\text{small}}$ に分配

Case 1.

- ・ 亂暴な言い方をすると、エネルギーは散乱ごとに半分に減る(電子の数は倍)。
- ・ 脱出できなくなるエネルギー E_{min} になるまでの散乱回数 N は

$$\frac{E_0}{2^N} \sim E_{\text{min}} \Rightarrow \frac{E_0}{E_{\text{min}}} \sim 2^N \Rightarrow \log \frac{E_0}{E_{\text{min}}} \sim N \log 2$$

なので、初期のエネルギーに対して対数的に増加する(あまり変化しない)

Case 2.

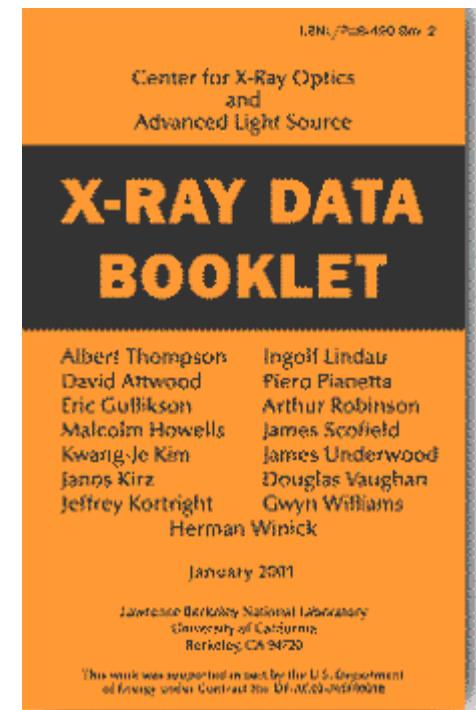
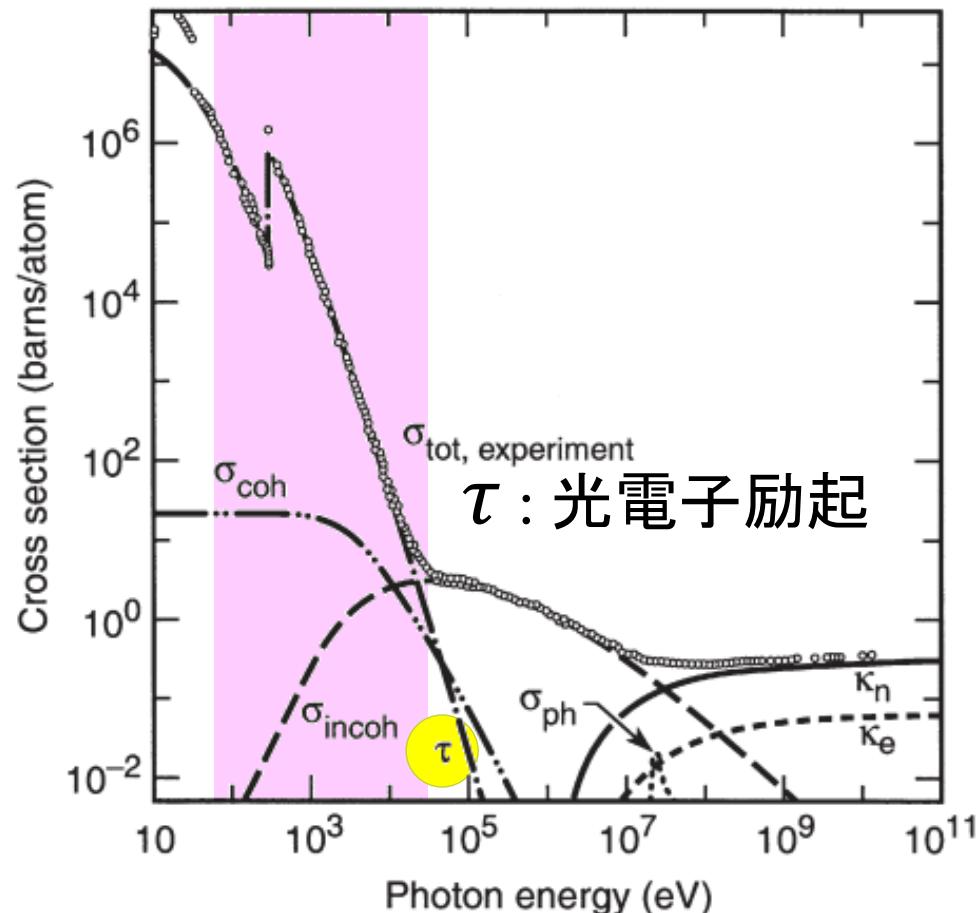
- ・ エネルギーは散乱毎に E_{small} 減る(電子の数は変わらず)。
- ・ 脱出できなくなるエネルギー E_{min} になるまでの散乱回数は

$$E_0 - NE_{\text{small}} \sim E_{\text{min}} \Rightarrow E_0 - E_{\text{min}} \sim NE_{\text{small}} \Rightarrow N \sim \frac{E_0 - E_{\text{min}}}{E_{\text{small}}}$$

なので、初期のエネルギーに対して線形に増加する

Section 3 : Scattering Process

3.1 Scattering of X-rays from Electron and Atoms



X-RAY DATA
BOOKLET

Albert Thompson	Ingolf Lindau
David Attwood	Piero Pianetta
Eric Gullikson	Arthur Robinson
Malcolm Howells	James Scofield
Kwang-Je Kim	James Underwood
Janno Kirz	Douglas Vaughan
Jeffrey Kortright	Gwyn Williams
	Herman Winick

January 2001

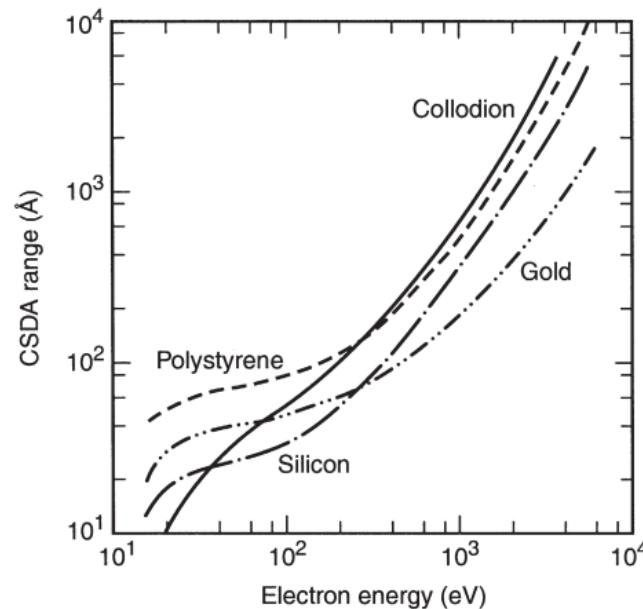
Lawrence Berkeley National Laboratory
University of California
Berkeley, CA 94720This work was supported in part by the U.S. Department
of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098

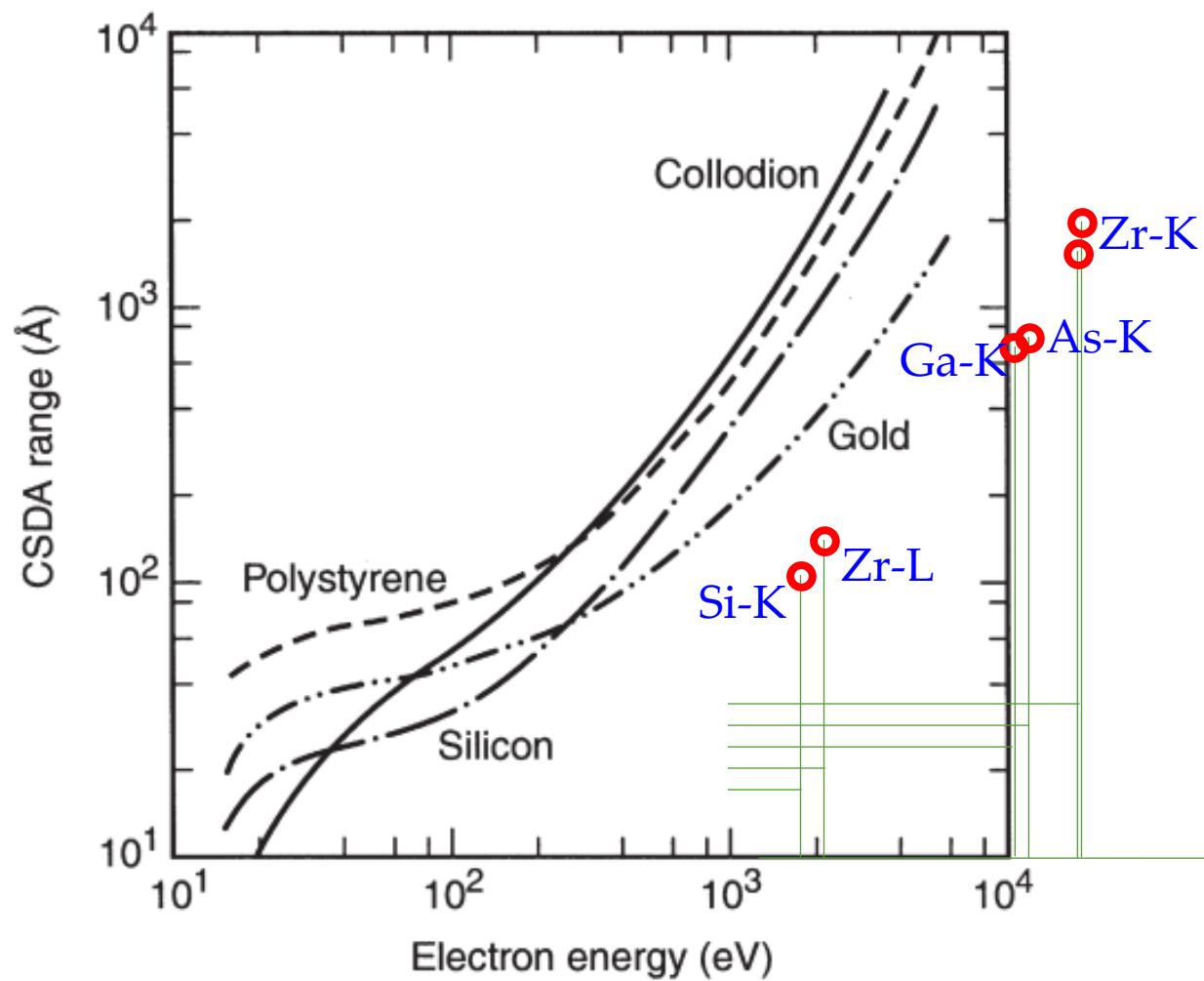
Section 3 : Scattering Process

3.2 Low-Energy Electron Ranges in Matter

"The **electron range** is a measure of
the straight-line penetration distance of electron."

1. 比較的低いエネルギー領域(数keV程度以下)では、
あるエネルギー E を持った電子は、走行距離に応じて
"stopping power" $S(E)$ に比例してエネルギーを失う
というモデルが妥当。
2. このようなモデルが成り立つとき
CSDA (continuous slowing down approximation) range と呼ばれる。





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 $2\text{keV} : \lambda \sim 10[\text{nm}]$ 、 $10\text{keV} : \lambda \sim 100\text{弱}[\text{nm}]$ 、 $20\text{keV} : \lambda \sim 200[\text{nm}]$
- 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
- 観察深さのエネルギー依存性は電子が走行距離に比例してエネルギーを失うモデルで良く説明できる。
 - 観察深さがどのくらいかは物質に依存するはず
密度、粒径、欠陥、完全性 etc
 - それでも観察できる深さは物質ごとに系統だった変化が期待出来る
 - およそ励起エネルギーに線形に比例すると考えるのは悪くない近似

- ・電子収量法とは
- ・観察深さを知りたい動機
- ・観察深さを調べる実験
- ・シミュレーションとの比較
- ・観察深さとスペクトルの歪

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

- ・軽い元素に対して効率がいい
- ・自己吸収の効果が小さくスペクトルが歪みにくい
- ・表面付近しか見えない

脱出深さが浅いから
この話は後程

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？

X線と電子を比較したい：くらべる数字を整理

X線：よく使う量と単位： μ [cm⁻¹]
線吸収係数

電子：ここで使った量と単位： λ [nm]
観察深さ、減衰距離

物質 吸収端	線吸収係数			観察深さ	
		[cm ⁻¹]	[μm^{-1}]	[μm]	[nm]
Zr-K in ZrO ₂ 18keV	電子	50000	5	0.2	200
	X線	410	0.041	24	24000
Ga-K in ZrO ₂ 10keV	電子	135000	13.5	0.074	74
	X線	300	0.030	33	33000
Cu-K in Cu 9.0keV	電子				
	X線	2600	0.26	3.8	3800
Si-K in ZrO ₂ 1.8keV	電子	910000	91	0.011	11
	X線	1200	0.12	8.3	8300

測定した量と吸収係数の関係

透過法の測定で、 I_0 と I_1 がわかると μ がわかるのは、

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu t)$$

だと分かっているので

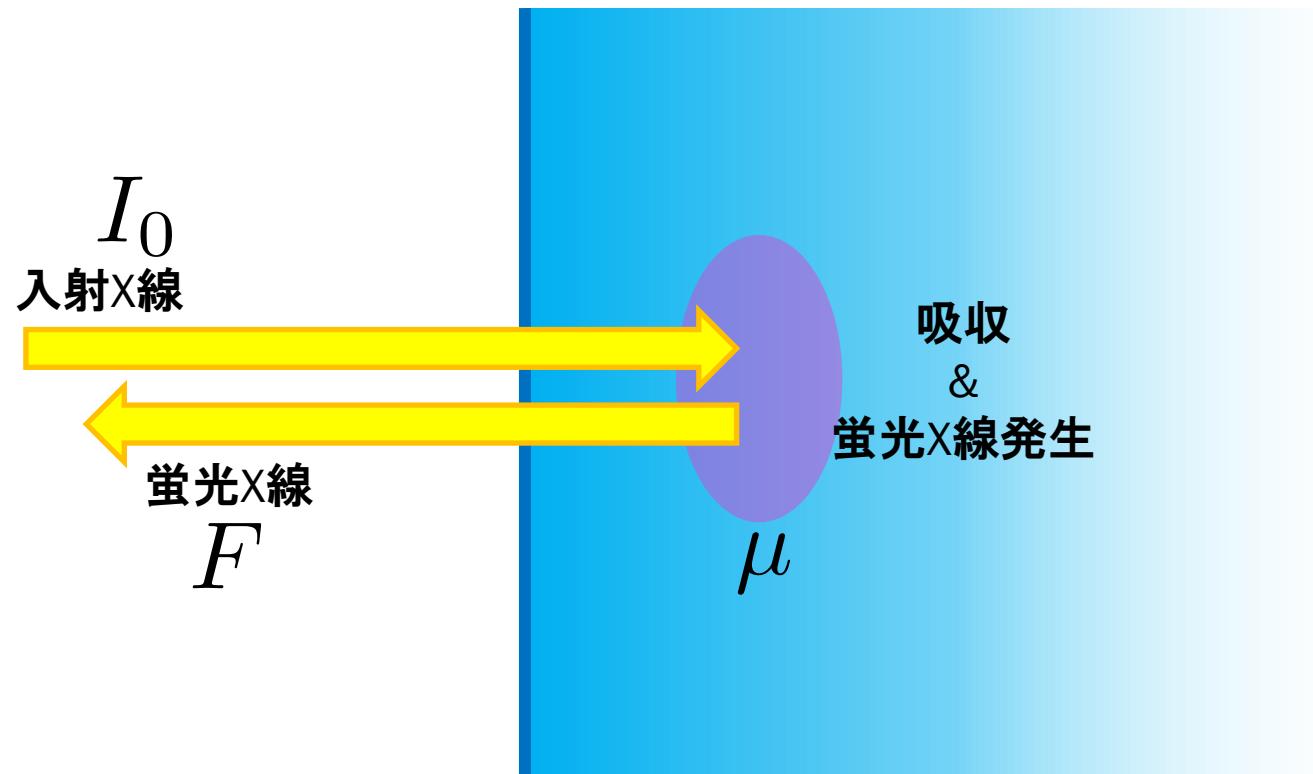
$$\mu = \frac{1}{t} \log \frac{I_0}{I_1}$$

と計算できるから。



蛍光収量と吸収係数の関係

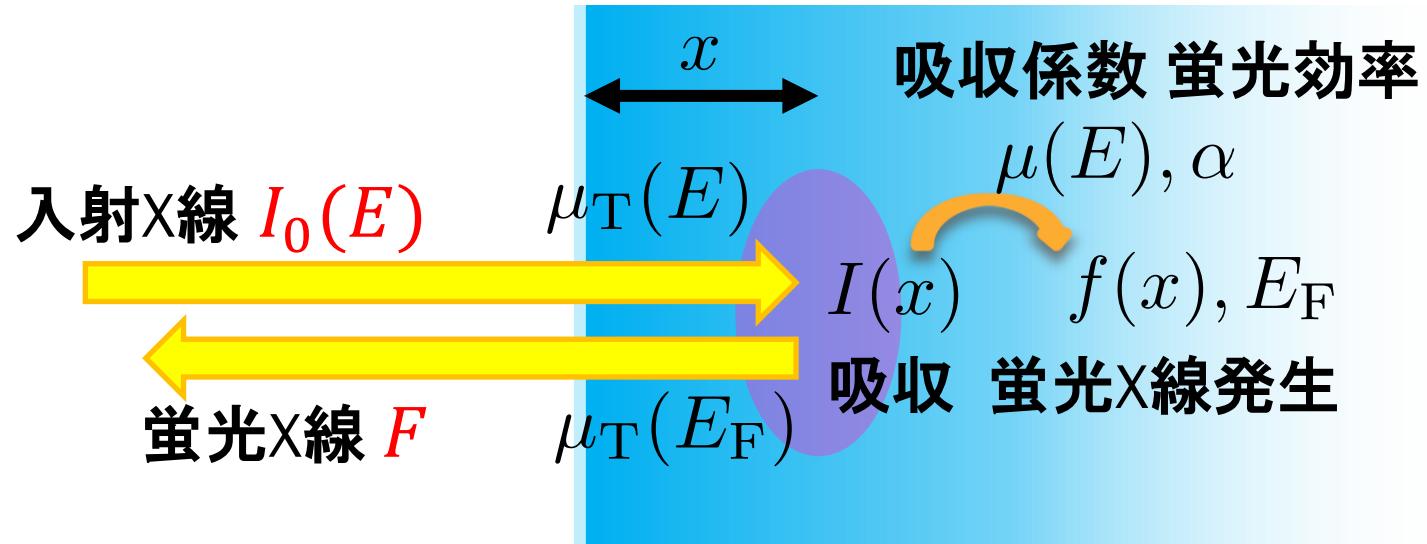
- × 蛍光X線強度からXAFSスペクトルを得る
蛍光収量 F と吸収係数 μ の関係は？



(蛍光)収量と吸収係数の関係

仮定：入射X線（励起）を試料表面に垂直に入射し、
発生した蛍光を試料表面垂直方向で観察する

- ・試料の線吸収係数 $\mu_T(E)$
T : Total 試料中に含まれる全元素の効果の合計
- ・発生した蛍光X線のエネルギー E_F 、これは定数



(蛍光)収量と吸収係数の関係

x まで届く入射光強度

$$I(x) = I_0 \exp\{-\mu_T(E)x\}$$

x の位置で発生する蛍光強度

$$f(x)dx = \alpha\mu(E)I(x)dx$$

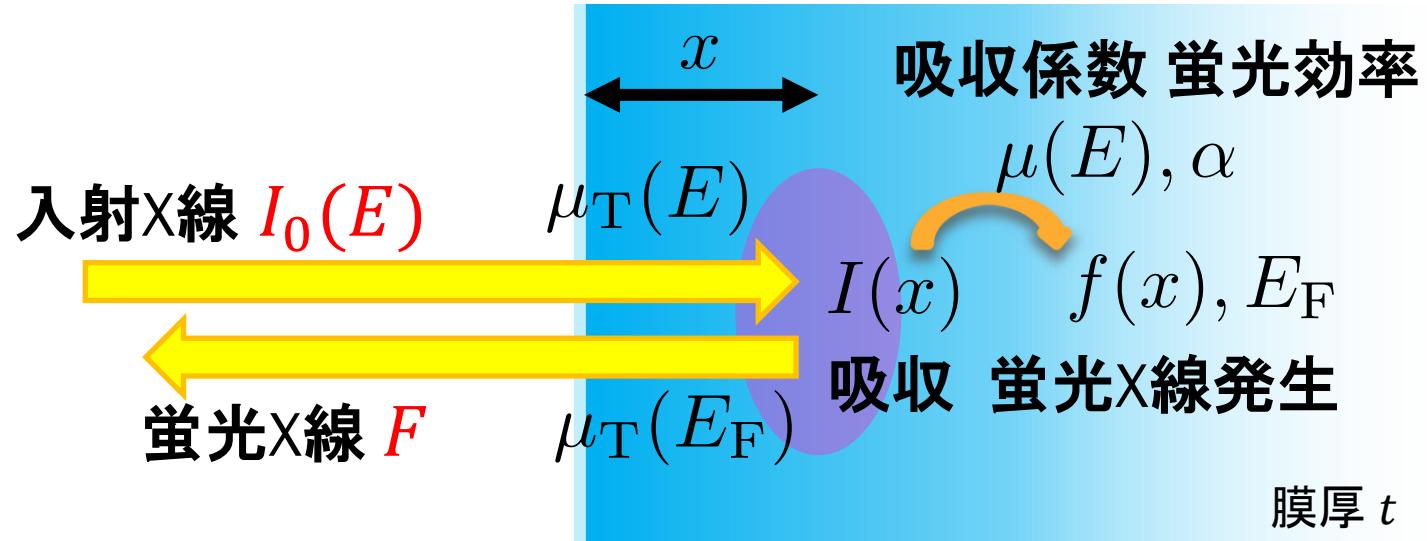
測定される蛍光収量

$$Y = \int_0^t f(x) \exp\{-\mu_T(E_F)x\}dx$$

各深さ x で発生した蛍光が

減衰しながら表面にたどり着いたものの合計

$$= \int_0^t \alpha\mu(E)I_0 \exp\{-\mu_T(E)x\} \exp\{-\mu_T(E_F)x\} dx$$



(蛍光)収量と吸収係数の関係

$$\begin{aligned} Y &= \int_0^t \alpha \mu(E) I_0 \exp[-\{\mu_T(E) + \mu_T(E_F)\}x] dx \\ &= \left[-\alpha \frac{\mu(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_F)} \exp\{-(\mu_T(E) + \mu_T(E_F))x\} \right]_0^t I_0 \\ &= \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] \end{aligned}$$

蛍光収量の基本式

電子収量を考えるときは、蛍光発生効率: α の代わりに電子発生効率: β を、
蛍光X線の減衰係数: μ_T^F の代わりに、電子の減衰係数: $1/\lambda$ を使えば良い。

$$\beta \frac{\mu}{\mu_T + 1/\lambda} I_0 [1 - \exp\{-(\mu_T + 1/\lambda)t\}]$$

電子収量の場合

収量を I_0 で規格化したもの

$$\frac{Y}{I_0} = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] \propto \mu$$

$$\mu_T + 1/\lambda$$

μ に近似的に比例するのは？

1. t が非常に小さい時 : $(\mu_T + \mu_T^F)t \ll 1$

$\exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\} \cong 1 - (\mu_T + \mu_T^F)t$ と近似できる(テーラー展開)

$$\Rightarrow [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] \cong (\mu_T + \mu_T^F)t$$

$$\Rightarrow \frac{Y}{I_0} \cong \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} (\mu_T + \mu_T^F)t = \alpha \mu t$$

成立条件 : $(\mu_T + \mu_T^F)t \ll 1 \Rightarrow t \ll 1/(\mu_T + \mu_T^F)$, $1/(\mu_T + 1/\lambda)$

吸収端		[cm ⁻¹]	[μm ⁻¹]	[μm]	[nm]	この数字の 1/10 以下程度
Zr-K 18keV	電子	50000	5	0.2	200	$\frac{1}{0.041+5} = 0.2 \text{ [μm]}$
	X線	410	0.041	24	24000	
Ga-K 10keV	電子	135000	13.5	0.074	74	$\frac{1}{0.03+13.5} = 0.07 \text{ [μm]}$
	X線	300	0.030	33	33000	
Cu-K 9.0keV	電子					$\frac{1}{0.26+0.26} = 2.0 \text{ [μm]}$
	X線	2600	0.26	3.8	3800	
Si-K 1.8keV	電子	910000	91	0.011	11	$\frac{1}{0.12+91} = 0.01 \text{ [μm]}$
	X線	1200	0.12	8.3	8300	

収量を I_0 で規格化したものが

$$\frac{Y}{I_0} = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] \propto \mu$$

$\mu_T + 1/\lambda$
 μ に近似的に比例するのは？

2. 「 t が大きく」かつ「 $\mu_T + \mu_T^F$ に占める μ の割合が小さい」時($\mu_T = \mu + \mu_T'$ に注意)

$(\mu_T + \mu_T^F) \gg 1$ なので $\exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\} \approx 0$ と考えることができ、

$Y/I_0 \approx \alpha\mu/(\mu_T + \mu_T^F)$ さらに、 $\mu_T + \mu_T^F \approx \mu_T' + \mu_T^F \approx \text{定数}$ と近似できるので

$$Y/I_0 \propto \alpha\mu$$

- t に関しては 1[μm]程度以上あれば良い。(さっきと逆)
- $\mu_T + \mu_T^F$, $\mu_T + 1/\lambda$ に占める μ の割合が小さいという条件が大事。
通常「蛍光」測定では「希薄(対象元素の量が少ない = $\mu \ll \mu_T$)」条件を課す。
- 電子収量の場合:
「そもそも μ_T に比べて $1/\lambda$ が大きいので(λ が小さいので)いつでも無視できる」

吸収端		[cm^{-1}]	[μm^{-1}]	[μm]	[nm]	
Zr-K 18keV	電子	50000	5	0.2	200	$\mu_T: 1/\lambda = 1: 120$
	X線	410	0.041	24	24000	
Ga-K 10keV	電子	135000	13.5	0.074	74	$\mu_T: 1/\lambda = 1: 450$
	X線	300	0.030	33	33000	
Si-K 1.8keV	電子	910000	91	0.011	11	$\mu_T: 1/\lambda = 1: 760$
	X線	1200	0.12	8.3	8300	

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 $2\text{keV} : \lambda \sim 10[\text{nm}]$ 、 $10\text{keV} : \lambda \sim 100\text{弱}[\text{nm}]$ 、 $20\text{keV} : \lambda \sim 200[\text{nm}]$
- 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
- 観察深さのエネルギー依存性は電子が走行距離に比例してエネルギーを失うモデルで良く説明できる。
 - 観察深さがどのくらいのかは物質に依存するはず
密度、粒径、欠陥、完全性 etc
 - それでも観察できる深さは物質ごとに系統だった変化が期待出来る
 - およそ励起エネルギーに線形に比例すると考えるのは悪くない近似
- 最も観察深さが伸びる Zr-K 端でも (膜厚が数ミクロン程度以上あれば)自己吸収の効果でスペクトルが歪むことは心配しなくていい