

金-銅及び金-銀合金における電子の非弾性平均自由行程 の計算

田沼繁夫*

(1991年6月12日受理)

Au-Cu, Au-Ag 合金を理想的なものとした場合のこれらの合金のエネルギー損失関数 $Im(-1/\varepsilon)$ を構成元素 Au, Cu, Ag の光学定数より計算することを試みた。又、求めたエネルギー損失関数を用いて Penn のアルゴリズムにより 50~2000 eV の範囲におけるこれらの合金の非弾性平均自由行程 (IMFP) を計算した。計算した合金の IMFP 値は TPP-2 式でパラメータフィッティングすることができた。従って、TPP-2 式は合金系にも適用できることが明らかになった。又、合金の IMFP を式を用いて構成元素の IMFP 値から求める方法として従来から Bragg 則を用いることが多いが、IMFP の式として、著者らが提案した TPP-2 式を用いる場合は、構成元素のパラメーターが推定できる場合は、次式によって合金のパラメーターの値を推定することができることを明らかにした。

$$\lambda = \frac{E}{E_{\text{alloy}}^2 \left[\beta_{\text{alloy}} \ln(\gamma_{\text{alloy}} E) - \frac{C_{\text{alloy}}}{E} + \frac{D_{\text{alloy}}}{E^2} \right]} \text{ (Å)}$$

$$p_{\text{alloy}} = \sum C_i p_i^{\text{std}}$$

ここで、 p_{alloy} : β_{alloy} , γ_{alloy} , C_{alloy} , D_{alloy} である。又、このようにして求めた IMFP の値は Bragg 則を用いた場合よりもエネルギー損失関数を推定して計算した結果に一致しており、より優れた方法であると考えられる。

1 はじめに

電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) の値は XPS や AES による表面の定量分析のキーパラメーターであり、欠くことのできないものである。又同時に、表面感度を決定する主要因でもある。今までに、27 元素及び 15 化合物について Penn のアルゴリズム¹⁾を用いて 50 から 2000 eV の範囲における IMFP を計算し、そのエネルギーと物質に対する依存性を明らかにする一般式 TPP-2 (Tanuma-Powell-Penn) を提案してきたが²⁾、合金系についてはこの一般式が適用可能かどうかは明らかではない。

Penn のアルゴリズムは計算するエネルギー範囲における物質の光学定数を必要とするが、この光学定数は合金系ではほとんど知られていない。そこで、合金を形成する元素の光学定数より合金系の値を決定し、これを用いて合金の IMFP を Penn のアルゴリズムにより計算

することを試みた。この合金系の光学定数を推定する方法は価電子が関与する領域 (~ 50 eV) においては、一般に合金特有な性質が現れ問題がある。しかし、合金が完全固溶体かつ電子構造が似ている場合には良い推定となろう。そこで、散乱はすべて原子的に起こり、合金を形成することで特別な性質をもたないような理想的な合金系を考え、合金の構成元素の光学定数から合金の値を推定し、エネルギー損失関数を決定することを試みた。対象とした合金系は Au-Cu, Au-Ag 合金であり、これらは理想的な合金であると仮定して計算を行った。

更に Penn のアルゴリズムを用いて合金の IMFP を計算し、この値と著者らが元素について決定した IMFP の一般式 TPP-2 式及び Bragg 則を用いて合金の構成元素の IMFP から計算した合金の値を比較検討した。

2 理論及び計算法

2・1 合金系の光学定数の計算

complex refractive index N_r は次式で与えられる。

* 日本鉱業(株)分析研究センター: 335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35

$$N_r = 1 - \delta + i\beta = n + ik \quad (1)$$

δ, β は Henke ら³⁾によれば 50 eV 以上では、次式で与えられる。

$$\delta = 1 - n = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \alpha \bar{f}_1 = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_q \alpha_q f_{1q} \quad (2)$$

$$\beta = k = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \alpha \bar{f}_2 = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_q \alpha_q f_{2q} \quad (3)$$

ここで、 r_0 は古典電子半径、 λ は波長、 α_q は単位体積当たりの原子 q の個数、 f_{1q}, f_{2q} は原子 q の原子散乱因子である。従って、合金を構成する元素の f_{1q}, f_{2q} 及び組成が知られていれば光学定数は決定することができる。

100 eV から 2000 eV の範囲のこれらの値は Henke ら³⁾により H~Pu まですべての元素について求められている。一方、100 eV 以下の領域では光学定数の値は SOR 光などを用いて多くの元素について測定されている⁴⁾。この場合は、式(1)~(3)より合金系の n, k の値は以下のように表すことができる。

$$k^{\text{alloy}} = \alpha^{\text{alloy}} \sum_i \frac{C_i}{\alpha_i^{\text{std}}} k_i^{\text{std}} \quad (4)$$

$$n^{\text{alloy}} = 1 - \alpha^{\text{alloy}} \sum_i \frac{C_i}{\alpha_i^{\text{std}}} (1 - n_i^{\text{std}}) \quad (5)$$

ここで std は合金を構成する元素を表す。

ただし、式(4), (5)から明らかなように、合金の構成元素の n, k は同じエネルギーが必要である。しかし、同じエネルギー位置で合金の構成元素のすべての n, k が求められているとはかぎらない。そこで、この場合には cubic spline 関数を用いた補間法により同一エネルギーにおける合金のすべての構成元素の n, k の値を推定した。又、先に述べたように、50 eV 以下の領域では式(4), (5)は一般に成立することは保証されていない。

ここで用いた Au, Cu, Ag の光学定数は >100 eV では Henke ら³⁾の atomic scattering factor から計算し、<100 eV では文献⁴⁾の n, k の値を用いた。

2・2 合金のエネルギー損失関数

エネルギー損失関数は光学定数 n, k を用いれば次式で与えられる。

$$Im(-1/\epsilon) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} = \frac{2nk}{(n^2 - k^2) + (2nk)^2} \quad (6)$$

Fig. 1 に Au-Cu, Au-Ag 合金の計算したエネルギー損失関数を示す。

Au, Cu, Ag の体積プラズモンピークエネルギーは

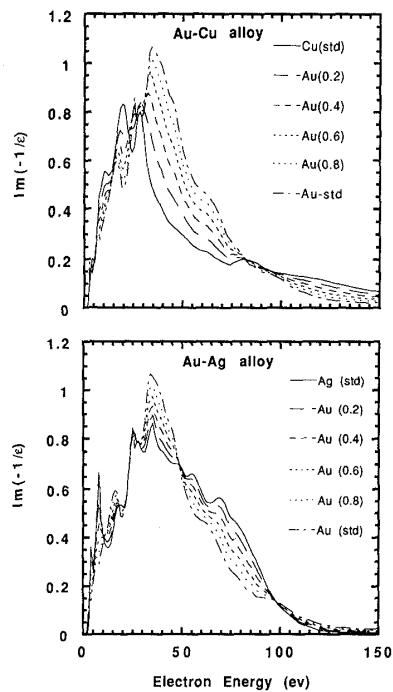


Fig. 1 Calculated energy loss functions for Au-Cu (upper) and Au-Ag alloys (lower)

それぞれ、29.9, 35.9, 29.8 eV である。Fig. 1 より Au-std における Au のプラズモンピークは明りように観察できるが、Ag-std や Cu-std ではそれらのプラズモンピークは観察することはできない。これは、Ag, Cu では、エネルギー損失は主に 1 電子遷移で起こされ、体積プラズモンの寄与が小さいためであろう。

従って Au-Cu, Au-Ag 合金においては、Au のプラズモンの変化だけが明りように観察される。すなわち、いずれの合金においても Au の濃度が小さくなるに従って、Au のプラズモンエネルギー損失ピークが小さくなっている。これは、本報告で用いた n, k の推定法が有効であることを示すと考えられる。

2・3 光学定数のチェック

合金の光学定数はこのように複雑な方法を用いて計算した値を用いているので、oscillator strength sum rule (f -sum rule)⁶⁾を用いその内部矛盾をチェックした。

f -sum rule は次式で与えられる。

$$N_{\text{eff}} = \frac{2}{\pi \hbar^2 Q_p^2} \int_0^{\Delta E_{\text{max}}} \Delta E Im[-1/\epsilon(\Delta E)] d(\Delta E) \quad (7)$$

N_{eff} の計算結果をエネルギーの関数として Fig. 2 に示す。

Fig. 2 の Au-Cu 合金では Au, Cu の N_{eff} の値は 30

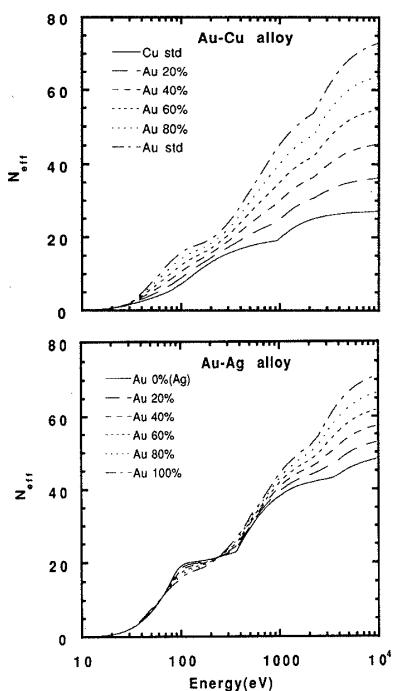


Fig. 2 Plots of N_{eff} vs. electron energy from Eq. (7) for Au-Cu (upper) and Au-Ag alloys (lower)

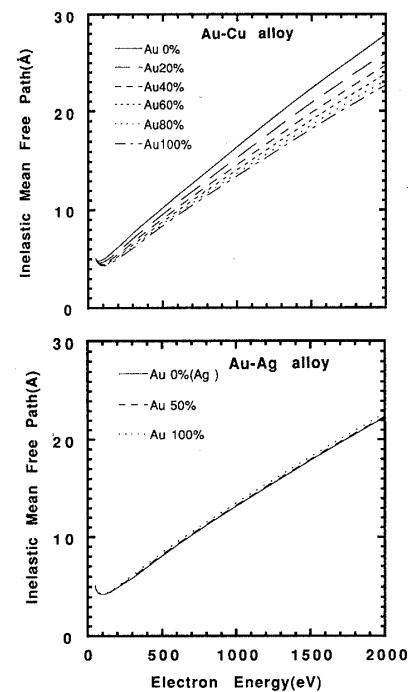


Fig. 3 Calculated inelastic mean free paths for Au-Cu (upper) and Au-Ag alloys (lower)

eV の付近から差が見られる。1000 eV にある Cu の L 裂の吸収端は合金になるとその形が変化していくのが明りようく観察される。又、10000 eV においては Cu_{std} の N_{eff} は理論値 29 によく一致している。又、Au_{std} では N_{eff} と理論値との差は約 10% であるが、これは 10000 eV 付近の Au の N_{eff} 変化率が大きいことからも明らかのように、Au のように原子番号が大きい原子では K 裂の吸収端は高エネルギーにあるために、より高エネルギー領域までエネルギー損失関数を求めて計算する必要があると考えられる。従って、より高エネルギー領域まで計算すれば両者は一致すると思われる。これは、Au-Ag 合金でも同様であり、Ag_{std} の N_{eff} は理論値 47 によく一致している。全体として、Au-Cu, Au-Ag 合金では 8% 以内の誤差で、すべての合金の計算値 N_{eff} は理論値 N に一致した。

3 結果及び考察

3・1 IMFP の計算結果

Au-Cu, Au-Ag 合金について 2 の項で述べた方法で光学定数を計算した。これより合金のエネルギー損失関数 $Im(-1/\varepsilon)$ を求め、Penn のアルゴリズムを用いて、合金の IMFP を 50 eV から 2000 eV の範囲で計算した。

IMFP の計算は既報⁷⁾と同様に 300 eV 以下では、Penn のアルゴリズムに従い、3 重積分を行い、300~2000 eV では一極近似を用いて計算を行った。その結果の一部をエネルギーの関数として、Fig. 3 に示す。

Fig. 3 の Au-Cu 合金では、Au 濃度が増加するに従って IMFP の値は小さくなっている。一方、Au-Ag 合金では Au_{std}, Ag_{std}, Au (50%)-Ag の IMFP にほとんど差が見られない。これは以下のように考えられる。

IMFP λ は以下の式⁸⁾で表される。

$$\lambda \propto \int_0^E \int_q Im(-1/\varepsilon) \frac{1}{q} dq d\Delta E \quad (8)$$

ここで q は運動量移送をあらわす。

Au-Cu 合金では、Fig. 1 が示すように 30~80 eV の領域のエネルギー損失の大きさは Au 濃度が増加するに従って大きくなっている。ここで、 q についての積分を無視して考えれば、このエネルギー損失の大きさの違いが IMFP の差を与えていると言える。一方、Fig. 1 の Au-Ag 合金では Au-Cu 合金とは異なり、30~50, 50~90 eV の領域ではエネルギー損失の大きさはその合金組成に対する依存性が逆になっており、0 から 100 eV まで積分すればほとんど合金組成による差はないよ

うに見受けられる。従って、式(8)に従って積分すればこの0~100 eVの範囲のエネルギー損失が最も大きい領域であるので、計算したIMFPにはほとんど差が見られないことになる。

3・2 IMFP のエネルギー依存性

Au-Cu, Au-Ag 合金のエネルギー依存性を明らかにするために、Fano plot (E/λ vs. $\ln E$) を用いて合金のIMFPについて検討した。

著者らが既報⁷⁾で提案したIMFPの一般式 TPP-2 は次式で与えられる。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right]} \quad (9)$$

これより、Fano plot に対応した TPP-2 式は次式で表される。

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

Au(50%)-Cu, Au(50%)-Ag についての Fano plot を Fig. 4 に示す。図中の○が計算した IMFP より決定した値であり、実線は式(10)を用いてパラメーターフィ

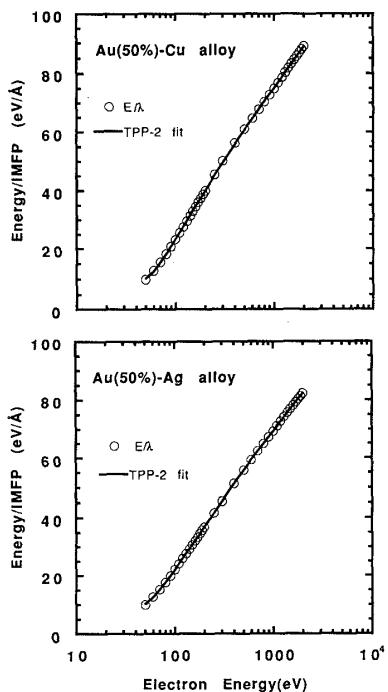


Fig. 4 Fano plots of Au(50at%)-Cu alloys (upper) and Au(50at%)-Ag alloys (lower)

Circles show the E/λ calculated from IMFPs obtained by using energy loss function. Straight line shows the results of curve fitting with Eq. (9).

ッティングした結果である。これより、計算した 50~2000 eV の範囲で式(10)は合金系の IMFP でも十分に表すことができる事が分かる。又、その他のすべての組成の合金においても式(10)は相対誤差 3% 以内でフィッティングすることができた。従って、TPP-2 式の形は合金系においても十分に IMFP のエネルギー依存性を表すことができる。

3・3 TPP-2 式のパラメーターの合金組成に対する依存性

Au-Cu 合金の IMFP の Fano plot を用いて式(10)によりカーブフィッティングを行い、パラメータ β , γ , C , D を決定した。結果を Au 濃度の関数として Fig. 5 に示す。これらの図において、○がカーブフィッティングにより得られた値である。これらの図において、パラメーターの値は Au 濃度が高くなるにつれて増加している。特に β の図は Au 濃度に対して一次関数的に増加している。この理由は次のように考えられる。

式(10)より Fano plot の傾きは次式で与えられる。

$$\frac{d(E/\lambda)}{d \ln E} = E_p^2 \left(\beta + \frac{C}{E} - \frac{2D}{E^2} \right) \quad (11)$$

式(11)より、IMFP のエネルギー依存性は主に β によって決定され、 C , D は低エネルギー領域においてのみ作用することが明らかである。従って、高エネルギー

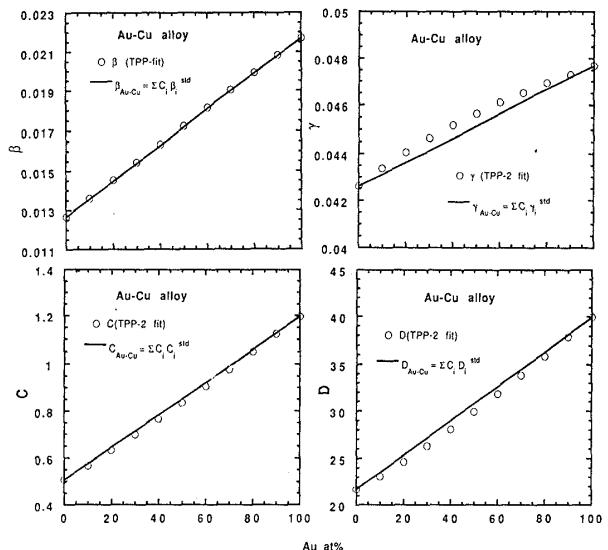


Fig. 5 Dependence of parameters β , γ , C and D in TPP-2 on Au concentration at Au-Cu alloys

Circles show the curve fitted results of β , γ , C and D with TPP-2 equation using the Fano plots of IMFPs calculated by Penn algorithm.

領域では Fano plot の傾きは β によって決定される。TPP-2 式の基になった原子における非弾性散乱断面積を与える Bethe の式⁵⁾を用いた場合の Fano plot の傾きは次式で与えられる。

$$\frac{d(\sigma_{\text{tot}} E)}{d \ln E} = 4\pi a_0^2 R M_{\text{tot}}^2 \quad (12)$$

ここで、 M_{tot}^2 は非弾性散乱における起こり得るすべての双極子遷移の行列要素の 2 乗を表す。又、 R は Rydberg エネルギー、 a_0 は Bohr 半径を表す。

式(11), (12)より、

$$\beta = M_{\text{tot}}^2 / 28.8 N \nu \quad (13)$$

の関係が得られる。ここで、平均励起エネルギー ΔE_a を導入すれば β は次式のように近似できる。

$$\beta \approx R / \Delta E_a \quad (14)$$

従って、合金の非弾性散乱の平均励起エネルギー $\Delta E_a^{\text{alloy}}$ の逆数が合金の構成元素のそれらの値の一次結合で表されれば、 β の値もやはり構成元素の値の一次結合で表すことができる。そこで、合金の β の値を次式のように仮定した。

$$\beta = \sum C_i \beta_i^{\text{std}} \quad (15)$$

ここで、 β はパラメーター β を表す。計算の結果は既に Fig. 5 に実線で示してある。この○は個々に計算した β の値を表しており、実線は十分にこれらの値に一致している。

C, D については先に述べたように Fano plot の低エネルギー領域における補正項であり、理論的に解析することは難しい。しかし、その傾向は β と同様であり、式(15)と同様に求めることができると考えられる。結果は既に図中に実線で示してある。これらの実線は β と同様に個々に求めた C, D の値とよく一致している。

γ については、 $Im[-1/\epsilon(\omega, q)]$ における運動量移送 q に関連した量であり、合金系の値を構成元素の値から理論的にその傾向を推定することは不可能に近い。しかし、幸いにも γ の図が示すように式(16)により計算した合金の値は個々の計算した値と比べると Au 50% 附近において差があるが、その差はおよそ 5% 以下であり、十分に式(15)より計算することができると考えられる。

又、著者らは先に 27 元素について、 γ は密度の関数であることを経験的に見いだしているが、Au はすべての元素のなかで、密度の高い物質の一つであり、Au-Cu 合金は密度差の大きな系の一つである。従って、

Fig. 5 γ の関係は他の系でも成り立つと期待される。

又、Au-Ag 合金系でもそのパラメーターには同様の関係が見られた。しかし、Fig. 3 下図が示すように IMFP の値の差が小さく、当然パラメーターの差も非常に小さいので、ここでは取り上げなかった。

3・4 合金系の IMFP の計算法の比較

AES や XPS により合金の定量分析を行う場合には、その合金の構成元素の IMFP 値から合金におけるそれらの元素のオージェ又は光電子ピークの IMFP 値を計算することが必要である。従来は、Bragg 則により計算する方法が一般的に用いられてきた。

Bragg 則は次式で表される。

$$\frac{1}{\lambda} = \sum \frac{C_i}{\lambda_i^{\text{std}}} \quad (16)$$

ここで、 C_i は元素 i の濃度、 λ_i^{std} は元素 i の純物質についての IMFP を表す。しかし、この方法には理論的な根拠は与えられておらず、又実際にこの式の正確さを検討した例はない。そこで、3・3 で提案した TPP-2

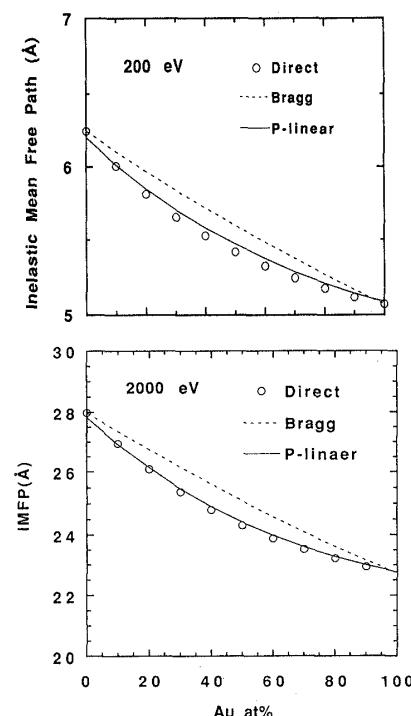


Fig. 6 Comparison of calculated IMFPs of Au-Cu alloys at 200 eV (upper) and that at 2000 eV (lower). Circles show the calculated IMFPs with Penn algorithm using energy loss functions. Solid line shows the calculated results with TPP-2 and Eq. (15). Dashed line shows the calculated IMFPs with Eq. (16), Bragg rule.

式を用いて、その合金系の各パラメーターをそれらの構成元素の値から推定する方法と比較検討した。用いたTPP-2式は次式で表される。

$$\lambda = \frac{E}{E_{\text{alloy}}^2 \left[\beta_{\text{alloy}} \ln(\gamma_{\text{alloy}} E) - \frac{C_{\text{alloy}}}{E} + \frac{D_{\text{alloy}}}{E^2} \right]} \quad (17)$$

$$p_{\text{alloy}} = \sum C_i p_i^{\text{std}} \quad (18)$$

ここで、 p_{alloy} : β_{alloy} , γ_{alloy} , C_{alloy} , D_{alloy} である。計算に必要なAu及びCuの各パラメーターの値はPennのアルゴリズムにより計算した値を用いてパラメーターフィッティングしたもの用いた。エネルギー200及び2000eVにおける結果をFig. 6に示す。

この図において、実線で示したTPP-2式を用いて、そのパラメーターを式(15)を用いて推定して計算した結果はBragg則式(16)を用いてend memberから推定したIMFP値よりもエネルギー損失関数を用いて計算したIMFPに200及び2000eVのどちらにおいてもよく一致しており、そのAu濃度に対する変化の傾向も同様

な結果を与えている。

文 献

- 1) D. R. Penn: *Phys. Rev. B*, **35**, 482 (1987).
- 2) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2213 (1990); *J. Electron Spectrosc.*, **52**, 285 (1990).
- 3) B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro, B. K. Fujiwara, in "Low Energy X-ray Diagnostics", Edited by D. T. Atwood, B. L. Henke, p. 340, Amer. Inst. Phys. Conf. Proc. No. 75 (1981), American Institute of Physics, New York; *Atomic Data*, **27**, 1 (1982).
- 4) "Handbook of Optical Constants of Solids", Edited by E. D. Palik, (1985), (Academic Press, New York).
- 5) H. Bethe: *Ann. Physik*, **5**, 325 (1930).
- 6) D. Y. Smith: Ref. 4), p. 35.
- 7) 田沼繁夫, C. J. Powell, D. R. Penn: 真空, **33**, 58 (1990).
- 8) C. J. Powell: *Surface Interface Anal.*, **6**, 263 (1985).



Calculations of the electron inelastic free paths in Au-Cu and Au-Ag alloys.

Shigeo TANUMA (Analysis Research Center, Nippon Mining Co. Ltd., 3-17-35, Niizō-Minami, Toda-shi, Saitama 335)

The surface sensitivity of electron spectroscopy, such as Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), depends on the mean free paths for both the inelastic and elastic scattering in the investigated material. We calculated the electron inelastic mean free paths (IMFPs) of 50~2000 eV electrons in 27 elemental solids and 15 compounds using the Penn algorithm, and proposed a general formula (TPP-2) for predicting IMFP in solids based on the calculated results. However, it is not clear that TPP-2 could be applied to alloy systems. Since the Penn algorithm requires optical constants in the range 0~2000 eV for calculating the IMFPs, we tried to estimate the optical constants for alloys from the values of optical constants of the component elements for them. Using these values, we determined the energy-loss functions of Au-Cu and Au-Ag alloys by supposing that these are completely idealized alloys. The IMFPs of these alloys were then calculated in the range 50~2000 eV with the Penn algorithm. The calculated IMFPs were fitted to our TPP-2 formula within a 1% relative error. It is, thus, clear that our TPP-2 formula can be used to determine the energy and material dependence of IMFPs in the alloys. We found that parameters β , γ , C and D of the TPP-2 formula for alloys could be obtained by a linear combination of the values of the component elements.

(Received June 12, 1991)

Keyword phrases

inelastic mean free path; Au-Cu alloy; Au-Ag alloy; general formula TPP-2; Penn algorithm; optical constants; energy-loss functions.