

XPSにおいて発生分布の非対称に与える 弾性散乱効果の検討[†]

佐藤仁美・田中彰博・一村信吾*

城 昌利*・田沼繁夫**・吉原一紘***

アルバック・ファイ(株) ☎253 茅ヶ崎市萩園2500

*電子技術総合研究所 ☎305 つくば市梅園1-1-4

**ジャパンエナジー分析センター ☎335 戸田市新曽南3-17-35

***金属材料技術研究所 ☎305 つくば市千現1-2-1

(1996年3月14日受付, 1996年6月12日掲載決定)

A Study of Elastic Scattering Effects on Asymmetrical Distribution of X-ray Photoelectron Emission

Hitomi SATOH, Akihiro TANAKA, Singo ICHIMURA*,

Masatoshi Jo*, Sigeo TANUMA** and Kazuhiro YOSHIHARA***

ULVAC-PHI Inc., 2500, Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253

*Electrotechnical Laboratory, 1-1-4, Umesono, Tsukuba, Ibaraki 305

**Japan Energy Analysis Center Inc., 3-17-35, Niizominami, Toda, Saitama 335

***National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 14, 1996; Accepted June 12, 1996)

In this study, the authors measured the ratio of the peak area of photoelectrons from s-orbitals to that of the p-orbitals for six elements (Al, Si, Cu, Mo, Ag and Au) resulting in eight s:p ratios. We used two angles (90° and 54.7°) between the incident X-ray beam and the photoelectron detector to investigate elastic scattering effects on the distribution of photoemission from the samples. The data obtained were compared to calculated values. When elastic scattering effects are accounted for, the ratio of s- to p-orbitals by XPS should be independent of angle. The experimental results from five of the eight elemental ratios showed this angular independence. We believe that other effects, such as electron diffraction, will be need to be considered in order to get complete agreement.

1. は じ め に

XPSにおいて, スペクトルピークの強度は, 以下の式で示される¹⁾ (XPSの定量式)。

$$I = I_x \cdot \sigma \cdot y \cdot n \cdot T \cdot A \cdot \Phi \cdot \lambda$$

ここで, I_x は入射X線のフラックス, σ は励起断面積, y は全ピークに占める所定のピークの光電子のフラクション, n は原子密度, T はアナライザーの透過関数, A は分析面積, Φ は角度非対称性因子, λ は光電子の非弾性平均自由行程である。

光電子の強度分布を表す角度非対称性因子 Φ は, 次式で与えられる²⁾。

$$\Phi = \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{4} (3\cos^2\theta - 1) \right] \quad (A)$$

β は非対称パラメータ, θ は入射X線と分光器とのなす角度である。 β は原子の電子軌道とX線光子によって決まる定数である。 β の計算値には, Reilmanらによって, 表にされているものがある³⁾。

これらの値には, 固体内での光電子の弾性散乱の影響は考慮されていない。

近年, Baschenkoらは, 発生した光電子は固体内で弾性散乱の影響を受けるという観点から, X線源に対して

[†] 第15回表面科学講演大会 (1995年11月28日~11月30日)にて発表

分光器の角度を変化させる測定をAIに関して行った³⁾。Baschenkoらは、弾性散乱の影響を考慮に入れた場合と、考慮に入っていない場合の光電子放出の角度分布の計算値も示している。その結果は、弾性散乱の値を考慮に入れた計算値の方が実験値により近い。Jablonskiは、固体内の光電子の弾性散乱の影響を加味した修正を施し、 β の値から β^* を誘導した⁴⁾。

本研究の目的は、XPSにおいて光電子の発生分布の非対称に与える弾性散乱効果の影響をより一般的に検討することである。ここでは、6種類の元素に対して、X線の入射方向と光電子の取り出し方向を変化させ、s軌道由来の光電子ピーク面積とp軌道由来の光電子ピーク面積との比の値を測定した。測定から得られた比の値を、Reilmanらの β の値をもとにして計算した比の値ならびに、Jablonskiの β^* の値をもとにして計算した比の値と比較検討した。

2. 光電子の方位強度分布

Fig. 1は、 $\beta = 2.0, 1.4, 1.0, 0.6$ の値をもとにして計算した、X線光電子の方位強度分布の図を示す。縦軸は確率密度で、立体角 4π で積分すると1になるように、グラフ化してある。 $\beta = 2$ は、Reilmanらによって与えられたs軌道に対応する β の値である。ここでは、発生した光電子が受ける弾性散乱の影響はまったく無視されている。この際、X線の入射方向に対して90度のところで、光電子強度が最大になっている。一方、X線の入射方向に対して0度や180度のところでは、光電子強度は、0となっている。

3. 発生した光電子が受ける弾性散乱の影響

Reilmanらは、非対称パラメータ β の値を考える際、弾

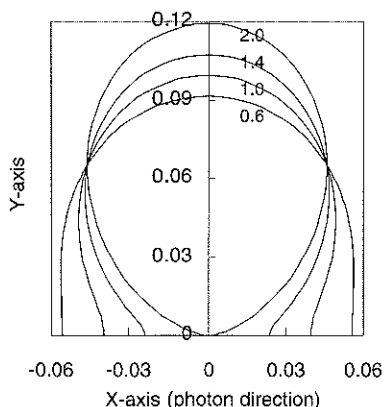


Fig. 1 The angular distribution of X-ray photoelectrons calculated with 4 asymmetry parameters.

性散乱の影響をまったく無視した。しかし、Baschenkoらによって、固体内の弾性散乱も考慮に入れるべきである、という実験結果がAIに対して得られている⁵⁾。

ここで、光電子が発生した後に固体内で受ける弾性散乱の影響について考える。Fig. 2は、発生した光電子が固体内で受ける弾性散乱についての模式図である。光電子が弾性散乱の影響を受けない場合、発生した光電子は直進し、固体外に放出されて検出器に入る。一方、弾性散乱は、光電子の方向を一様分布に変化させる。

4. Reilmanの β の値とJablonskiの β^* の値を用いた光電子角度分布の比較

「はじめに」で述べたように、Jablonskiは弾性散乱の影響を考慮して、 β^* の値について、

$$\beta^* = (0.781 - 0.00514Z + 0.000031Z^2)\beta \quad (B)$$

(Z: 原子番号)

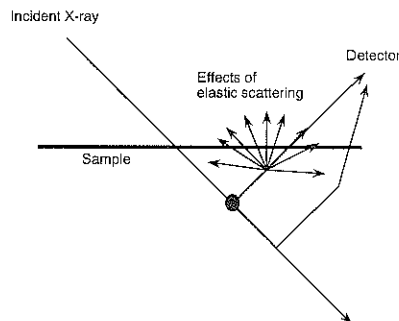


Fig. 2 The angular distribution of emitted photoelectrons are altered into angular independent distribution by elastic scattering in the solid.

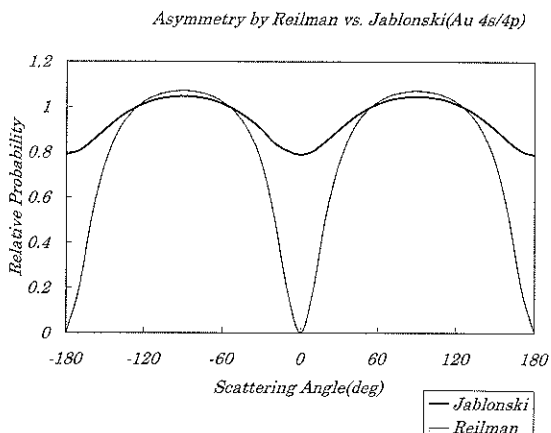


Fig. 3 The calculated ratio of the asymmetric angular distribution of Au 4s and Au 4p photoelectrons peaks. Calculations are based on the β values by Reilman et al.²⁾ and on the β^* values by Jablonski⁴⁾.

という式を導いた⁹⁾。

Fig. 3に、一例として、Reilmanの β とJablonskiの β^* の値に基づいて計算した、金の4sと4pの角度非対称因子の比を示す。グラフの横軸は、入射X線と光電子の発生方向のなす角度、縦軸は、4pピークと4sピークの角度非対称性因子の比を示している。

Reilmanの値では、4sに対応する $\beta=2$ 、4pに対応する $\beta=1.6$ 、Jablonskiの値では、4sに対応する $\beta^*=1.14$ 、4pに対応する $\beta^*=0.91$ である。

Reilmanの値に基づいて計算した場合、角度非対称因

子の比は、0度で0、90度で最大値となる。Jablonskiの値に基づいて計算した場合、s電子の方位分布も、p電子の方位分布も一様分布に近づく。したがって、この比の値は1に近づく。

上記の比較計算から予想される結果を確かめるためには、入射X線と光電子の検出器のなす角度を2箇所に変化させ、s電子のピーク面積とp電子のピーク面積を測定し、その比を計算すればよい。もし、光電子が弾性散乱の影響を受けているならば、この比は1に近づく。

5. 実 験

Fig. 4に実験装置の図を示す。X線源の位置を変化させることにより、X線入射方向と検出器のなす角度を54.7度、と90度とに変化させて測定を行った。今回用いた装置においては、標準的には分光器から54.7度の方向にAl/Mgデュアルアノードが、90度の方向に単色化したX線源が配置されている。また54.7度の場合には(A)式において、 Φ の値は β に依存せず $1/4\pi$ である。測定前には、測定に光電子回折の影響が入ることを防ぐために、試料に対してArエッチングを行った。Al, Si, Cu, Mo, Ag, Auの6元素の8種類のピークの組み合わせについて、測定を行った。

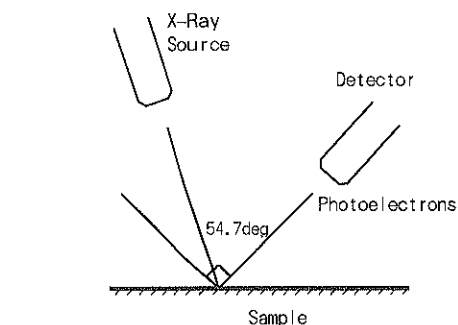


Fig. 4 The schematic diagram of the experiment. The measurements were performed with X-ray source to analyzer angles of 54.7° and 90°.

Table 1 The ratio of the "s-" and the "p-" peak areas of XPS measured at angles of 90° and 54.7° as defined in Fig. 4.

	Raw Data(cps · eV)				$\frac{(s/p)}{(90^\circ)}$ (54.7°)	計算値 1)	計算値 2)
	90deg	54.7deg	(s/p) 90°	(s/p) 54.7°			
Al 2s	2297000	1055400	1.62	1.51	1.07	1.21	1.16
Al 2p	1414000	697200					
Si 2s	11860000	8010000	1.54	1.17	1.32	1.19	1.15
Si 2p	7680000	6850000					
Cu 2s	1015600	891800	0.148	0.116	1.27	1.11	1.08
Cu 2p	6866000	7633500					
Cu 3s	466500	356500	0.360	0.350	1.03	1.09	1.07
Cu 3p	1297500	1020000					
Mo 3s	440250	442000	0.164	0.162	1.01	1.07	1.05
Mo 3p	2688800	2727000					
Ag 3s	375200	355700	0.345	0.405	0.851	1.08	1.05
Ag 3p _{3/2}	1088500	879000					
Ag 4s	375000	205775	0.236	0.242	0.976	1.06	1.04
Ag 4p	1586000	849600					
Au 4s	287200	229600	0.372	0.358	1.04	1.07	1.05
Au 4p _{3/2}	772200	641200					

6. 結果および考察

Table 1に実験の結果をまとめた。左側のカラムから順に、X線源と分光器のなす角度が90度のときのピークカウント数、54.7度のときのピークカウント数、90度のときのp電子ピークとs電子ピークの面積比、54.7度のときのp電子ピークとs電子ピークの面積比となっている。次のカラムの $(s/p)(90^\circ)/(54.7^\circ)$ は、90度のときのp電子ピークとs電子ピークの面積比と54.7度のときのp電子ピークとs電子ピークの面積比の「比」の値である。このように、「面積比の比」をとることによって、XPSの定量式における $\sigma_{\text{syn}}TA\lambda$ の項をキャンセルすることができる。したがって、この値により角度非対称性因子の値同士を比較できる。弾性散乱の影響が大きければ、この値は1に近づくはずである。右側の二つのカラムのうち、計算値1)は、Reilmanらの β の値をもとにして計算した「面積比の比」の値、計算値2)は、Jablonskiの β^* の値をもとにして計算した「面積比の比」の値である。

Alの2sと2p, Cuの3sと3p, Moの3sと3p, Agの4sと4p, Auの4sと4pに関しては、実験値から得られた「面積比の比」は、Reilmanらの β の値をもとにして計算した値よりも1に近づいており、発生した光電子が、固体内の弾性散乱の影響を受けているといえるであろう。

しかし、Siの2sと2p, Cuの2sと2pについては、「面積比の比」は、Reilmanらの β の値をもとにして計算した値よりも大きくなっている。また、Agの3sと3pについては、この値は小さくなりすぎている。これらの結果は弾性散乱以外の現象の寄与が無視できないことを示す。たとえば、スパッタの影響の少ない深い領域での電子回折は一つの候補だが、定量的な検討には至っていない。

い。

7. ま と め

ピーク面積比を二つの角度に対して測定することによって、XPSにおいて光電子の発生分布の非対称に与える弾性散乱効果の影響の検討を行った。Al, Si, Cu, Mo, Ag, Auの6元素の8種類のピークに対して、X線の入射方向と光電子の取り出し方向を変化させて、s軌道由来の光電子ピーク面積と、p軌道由来の光電子ピーク面積の比の値の測定を行った。測定から得られた比の値を、Reilmanらの β の値をもとにして計算した比の値ならびに、Jablonskiの β^* の値をもとにして計算した比の値と比較検討し、次の三つの結論を得た。

(1) 固体内において発生した光電子が受ける弾性散乱の影響は、無視できない。

(2) 弾性散乱が光電子に与える影響は物質に依存していることを、初めて実験的に確かめた。

(3) 弾性散乱の項を考慮したJablonskiの式だけでは、光電子が受ける影響を説明するには不十分であり、弾性散乱以外の影響の検討も必要である。

文 献

- 1) PHI Technical Bulletin 8602 2/86: "The Asymmetry Parameter in Photoelectron Spectroscopy" (Physical Electronics Inc., Minnesota, 1986).
- 2) R.F. Reilman, A. Msezane and S.T. Manson: J. Electron Spectrosc. 8 389 (1976).
- 3) O.A. Baschenko, G.V. Machavariani and V.I. Nefedov: J. Electron Spectrosc. 34, 305 (1984).
- 4) A. Jablonski: Surf. Interface Anal. 14, 659 (1989).