619

表 面 科 学

第15巻 第3号

1994年4月

有機化合物中における電子の非弾性平均自由行程
—ポリエチレンおよびグアニンについて

田沼繁夫・Cedric J. POWELL*・David R. PENN*

(株)ジャパンエナジー総合研究所 〒335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35
* National Institute of Standards & Technology Gaithersburg, MD 20899, USA

(1993年11月9日受付, 1994年1月6日掲載決定)

Electron Inelastic Mean Free Paths in Organic Materials Especially for Polyethylene and Guanine

Shigeo TANUMA, Cedric J. POWELL* and David R. PENN*

Central Research Laboratory, Japan Energy Corporation
3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335
* National Institute of Standards & Technology
Gaithersburg, MD 20899, USA

(Received November 9, 1993: Accepted January 6, 1994)

Journal of The Surface Science Society of Japan
HYOMEN KAGAKU
Volume 15 Number 3
APRIL 1994

論　文

表面科学 Vol. 15, No. 3, pp. 175-180, 1994

有機化合物中における電子の非弾性平均自由行程
—ポリエチレンおよびグアニンについて

田沼繁夫・Cedric J. POWELL*・David R. PENN*

(株)ジャパンエナジー総合研究所　〒335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35
* National Institute of Standards & Technology　Gaithersburg, MD 20899, USA

(1993年11月9日受付, 1994年1月6日掲載決定)

Electron Inelastic Mean Free Paths in Organic Materials Especially for Polyethylene and Guanine

Shigeo TANUMA, Cedric J. POWELL* and David R. PENN*

Central Research Laboratory, Japan Energy Corporation
3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335
* National Institute of Standards & Technology
Gaithersburg, MD 20899, USA

(Received November 9, 1993 : Accepted January 6, 1994)

We have calculated the electron inelastic mean free paths (IMFPs) in the range of 50～2000 eV for 14 different organic compounds using the Penn algorithm. We report here mainly the calculated values of IMFPs for polyethylene and guanine, because their difference in density is the largest in this group of organic compounds. All the compounds had similar electron energy loss functions, and the computed IMFPs were similar in their magnitude and in the dependence on electron energy. The ratio of each calculated IMFP was 1.4 at 2000 eV ; this ratio is much smaller than those of metallic elements and inorganic compounds. Comparison of the calculated IMFPs for the organic compounds with the values obtained from our predictive IMFP formula TPP-2, which provides parameters in a modified Bethe formula, showed systematic differences of about 40%. These differences are attributed to the application of extrapolation of TPP-2, proposed on the basis of the calculated results of IMFPs for mainly high-density materials, to the low-density materials such as the organic compounds. We have, therefore, developed a modified empirical expression for one parameter in TPP-2 based on the IMFP data for the groups of elements, inorganic and organic compounds. Thus obtained modified equation, denoted TPP-2 M, gave satisfactory values of IMFPs for all materials in which IMFPs were calculated from experimental optical data using the Penn algorithm.

1. はじめに

電子の非弾性平均自由行程(IMFP)は固体表面の種々の分析法(AES, XPS, ELS)において，表面分析感度や定量分析の正確さを左右する重要なパラメータである。筆者らは今までに，27 元素，15 無機化合物について 50 から 2000 eV の範囲で IMFP を計算し，その一般式を提案してきた[1-3]。しかし，有機化合物は一般にその密度が小さく，この一般式の適用は難しいと考えられる。そこで，エネルギー損失関数を求めることができる 14 有機化合物について IMFP を計算し，エネルギーと物質に対する依存性について検討した。さらに，今までに計算したすべての IMFP のエネルギーと物質に対する依存性を表わす新しい一般式を提案した。この報告では計算した有機化合物の中で，最も密度の小さいポリエチレンと最も大きいグアニンを主にとりあげる。

2. 計　　算

IMFP の計算は前報[1,2]と同様に Penn のアルゴリズムを用いて行った[4]。この方法は計算する物質の IMFP のエネルギー依存性には光学関数から求められるエネルギー損失関数を用い，運動量移送依存性は Lindhard の乱雑位相近似 (RPA) を用いるものである。

IMFP を計算した有機化合物は，各種の方法で光学関数が求められている以下の 14 種類の物質である；n-パラフィン (C_{26})[8]，アデニン[9]，β-カロチン[7]，ボバインプラズマアルブミン (BPA)[10]，ジフェニルヘキサトリエン[7]，デオキシリボ核酸 (DNA)[11]，グアニン[12]，カプトン[13]，ポリメチルメタアクリレート (PMMA)[14]，ポリ (2-ビニルピリジン)[15]，ポリ (ブテン-1-スルフォン) (PBS)[16]，ポリアセチレン[17]，ポリエチレン[18]，ポリスチレン[19]。また，これらの化合物ではほとんどのものが 50 eV 以上では光学関数は求められていないので，この場合は Henke ら[6]の原子散乱因子から光学関数を計算した。

3. エネルギー損失関数

エネルギー損失関数は IMFP の計算結果に大きな影響を与えるので，二つの総和則を用いてその内部矛盾性について検討した。ひとつは通常用いられる f-sum rule である。これは以下の式で与えられる。

$$Z_{eff}=\frac{2}{\pi\Omega_p^2}\int_0^{\omega_{max}}\omega\,\mathrm{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right]d\omega \qquad (1)$$

ここで，$\Omega_p=(4\pi n_a e^2/m)^{1/2}$，$n_a=N_a\rho/M$，$Na$ はアボガドロ数，ρ は密度，M は分子量（または原子量）である。これは1原子，または1分子あたりの非弾性散乱に寄与する電子の数を与えるものであり，エネルギー損失関数が正確であれば，この場合は有機物の1分子あたりの全電子数に等しくなる。また，この式は，その形からも明らかなように，おもに高エネルギー側のデータを評価するものである。

低エネルギー領域のデータを評価する sum-rule としては，Kramers-Kronig 積分の極限 (KK-sum rule) として筆者らが導いた下記の式で評価することができる[5]。

$$P_{eff}=\left(\frac{2}{\pi}\right)\int_0^{\omega_{max}}\omega^{-1}\,\mathrm{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right]d\omega+\mathrm{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon(0)}\right] \qquad (2)$$

伝導性物質では，$\mathrm{Re}[1/\varepsilon(0)]$ はゼロであり，十分に高エネルギー領域まで積分すれば，P_{eff} は1に等しくなる。これは perfect-screening sum rule に相当する。また，非伝導性物質では(2)式の第2項は下式となる。

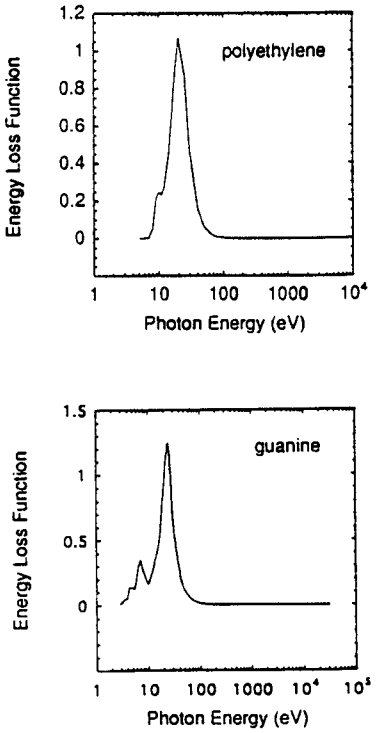

Fig. 1 Plots of the energy loss functions Im $[-1/\varepsilon(\omega)]$ vs. photon energy $\hbar\omega$ for polyethylene and guanine, as calculated from optical data.

$$P_{eff}=\left(\frac{2}{\pi}\right)\int_0^{\omega_{max}}\omega^{-1}\,\mathrm{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right]d\omega+\frac{1}{n(0)^2} \qquad (3)$$

ここで，$n(0)$ は $\omega\to0$ における値である。P_{eff} の値は $\omega_{max}\to\infty$ のとき，1に等しくなる。この KK-sum rule は式の形からも明らかなように，エネルギー損失関数の低エネルギー領域のデータを評価するものである。

ポリエチレンおよびグアニンの光学関数から計算したエネルギー損失関数を **Fig. 1** に示す。Fig. 1 のポリエチレンでは，ピークは 20 eV 付近の自由電子プラズモンロスに起因するピークの1本だけであるが，グアニンでは 25 eV 付近のプラズモンピークのほかに 7 eV に小さなピークが見られる。これは $\pi\to\pi^*$ に対応するものである。したがって，2重結合の存在しないポリエチレンではこの領域にピークは見られない。ポリエチレンに見られる 10 eV 付近の小さなスペクトルの肩は $\sigma\to\sigma^*$ に対応するものであり，$\pi\to\pi^*$ ではないと考えられる。また，これらの物質の自由電子プラズモンロスのピーク位置は，それぞれ理論値 18.2，22.0 eV よりも 10% ほど高く，さらにピーク幅はブロードである。これは，有機物ではアルミニウムのような典型的な自由電子的物質と異なり，価電子が完全な自由電子と見なすことができ

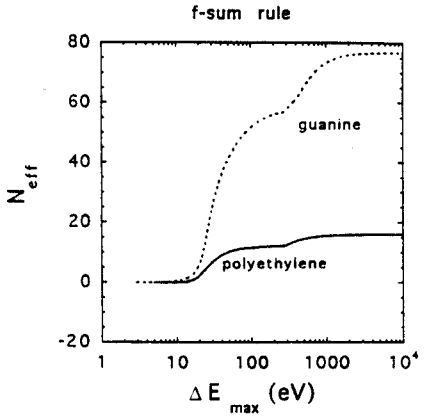

Fig. 2 Plots of N_{eff} calculated from Eq. (1) vs. upper limit in the integration ΔE_{max} for polyethylene and guanine.

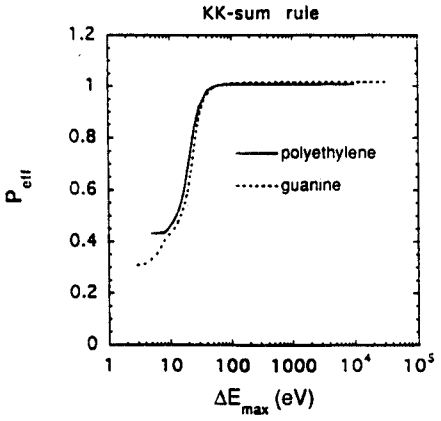

Fig. 3 Plots of P_{eff} determined from Eq. (3) vs. upper limit in the integration ΔE_{max} for polyethylene and guanine.

ないためであろう。

sum rule の計算結果をそれぞれ Fig. 2, 3 に示す。**Fig. 2** の f-sum rule においては，ΔE_{max} において，両者とも理論値によく一致している。さらに，280 eV 付近までの散乱に寄与する電子数はグアニンでは 56.9，ポリエチレンでは 12.3 であり，それぞれの 1 分子あたりの価電子数 56 および 12 によく一致している。したがって，30 eV 以上のデータは十分に正確であると考えられる。一方，KK-sum rule の結果 (**Fig. 3**) も 100 eV 付近で飽和しており，その値はほぼ 1 であり，100 eV 以下の低エネルギー領域のデータも十分に正確である。

14 種類の有機化合物における KK-sum rule と f-sum rule の計算結果を相関図として **Fig. 4** に示す。ただし，この中には BPA と DNA の結果は含まれていない。この両者は，その組成式が確定しないので，文献から集めた光学関数 n, k の最大値である 80 eV までしかエネルギー損失関数を求めることができなかったので，f-sum rule の計算は行うことができなかった。他の組成のわかっている有機化合物は 50 eV 以上の光学関数 n, k は Henke の原子散乱因子のデータ[6]より算出した。この図より，KK-sum rule の誤差は ±5% 以内である。また，f-sum rule の結果も ±10% よりはずれるものが 2 点あるが，低エネルギー領域のデータ (100 eV 以下) は KK-sum rule の結果から正確であると考えられるので，IMFP の計算には十分に用いることができる。

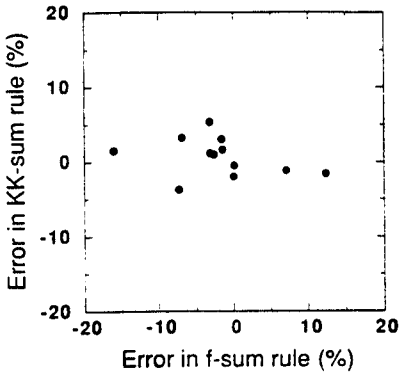

Fig. 4 Plots of the errors in f-sum rule values vs. the errors in KK-sum rule values.

この図に含まれない BPA, DNA については，酸素よりも原子番号の大きい物質は含まないので，高エネルギー領域のエネルギー損失関数が IMFP の計算値に及ぼす影響は少ないと考えられる。この確認のためにポリスチレン，PBS，カプトンについてエネルギー損失関数を 80 eV までとしたときと，30,000 eV までとしたときの IMFP を計算し，両者の比較を行った。その結果，最も差の大きい 2000 eV における IMFP の違いは，それぞれ 1.9%, 3.6%, 2.7% であった。したがって，これらの有機物系ではエネルギー損失関数は 80 eV までわかれば十分に IMFP は計算することができると考えられる。したがって，BPA, DNA の KK-sum rule の誤差はそれぞれ −1.5, −2.0% であるので，BPA, DNA のエネルギー損失関数は 80 eV までしか求められないが，十分に IMFP の計算に使用できると考えられる。

4. 結果および考察

4.1 IMFP の計算結果

ポリエチレンおよびグアニンの計算した IMFP をエネルギーの関数として **Fig. 5** に示す。これより，ポリエチレンの IMFP 値は全エネルギー範囲でグアニンよりも大きな値を示している。この IMFP 値の差は，定

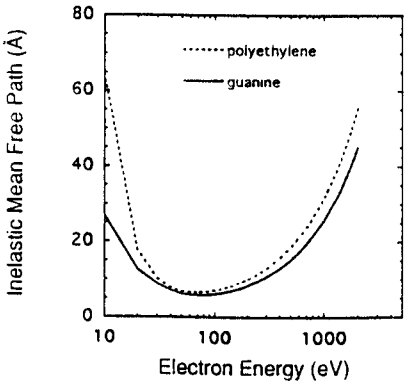

Fig. 5　Plots of the calculated IMFPs vs. electron energy for polyethylene and guanine with Penn algorithm.

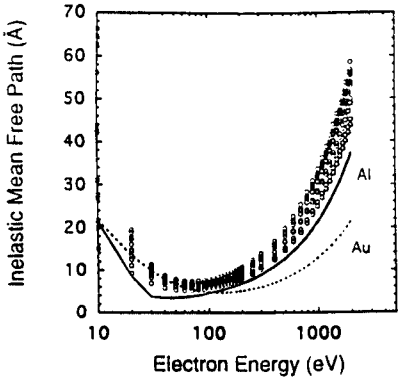

Fig. 6　Plots of IMFPs vs. electron energy for organic materials, aluminum and gold.

性的にはグアニンはポリエチレンよりも密度が高く，散乱に寄与する単位体積あたりの価電子数が多いためにIMFP が小さくなると理解できる。

また，比較のために，**Fig. 6** にアルミニウム，金の結果と共に計算したすべての有機化合物の IMFP をエネルギーの関数として示す。この図より，100 eV 以上の領域では有機化合物の値はアルミニウム，金よりも大きな値を示している。一方，100 eV 以下の領域では，金は有機化合物の平均と同じくらいの値である。

また，有機化合物間のばらつきは，金属元素間の無機化合物間の差に比べて小さく，2000 eV においておよそファクターで 1.4 である。これは，ここで計算した化合物では密度差が小さかったためであろう。Fig. 5 に示したポリエチレンとグアニンは計算した化合物の中では最も密度の差が大きいものであるが，それらの値はそれぞれ 0.93，1.58 g/cm^3 であり，その差は元素間や無機化合物間の差に比べてはるかに小さい。

Fig 6 において，有機化合物は 60〜70 eV 付近に極小値をもつが，これはアルミニウムや金とは異なっている。これは非弾性散乱に最も寄与するバルクプラズモンエネルギーの位置と形状に依存している。したがって，バルクプラズモンのエネルギー位置の小さいアルミニウム (=15 eV) では 40 eV 付近に IMFP の最小値があり，有機化合物ではバルクプラズモンのエネルギー位置は 18〜22 eV であるので，アルミニウムよりは IMFP の最小値の位置は高いエネルギーになる。また，金ではエネルギー損失はバルクプラズモン損失以外にも1電子遷移によるエネルギー損失が起こるために，エネルギー損失関数はめいりょうなピークをもたない。したがって，ここに示すように低エネルギーでは明確な最小値を示さず，徐々に変化していく形となる。

有機物では IMFP の値そのものは，ここに示すように金属元素よりは，はるかに大きな値を示す。これは，繰返しになるが，金属元素に比して，大幅に価電子密度が小さいためであろう。したがって，この値は，アルカリ金属などと似た値をとると考えられる。

4.2　拡張した Bethe の式および TPP-2 式

Bethe の式は，電子のエネルギーが十分に高いときにその非弾性散乱を記述する式であるが，式を拡張すれば低エネルギー領域の IMFP の解析にも十分に用いることができることを明らかにしてきた[1~3]。そこで，拡張した Bethe の式を用いて有機化合物の IMFP の解析を行った。

拡張した Bethe の式は次式で与えられる。

$$\lambda=\frac{E}{E_p^2[\beta\ln(\gamma E)-C/E+D/E^2]}\ (\text{Å}) \qquad (4)$$

ここで，E_p は体積プラズモンエネルギー，β，γ，C，D はパラメータである。

計算した IMFP の実際の解析は Fano plot を用いて行った。Fano plot は(4)式より，次式で与えられる。

$$\frac{E}{\lambda}=a+b\ln(E)-c/E+d/E^2\ \ (\text{eV/Å}) \qquad (5)$$

ただし，$a=E_p^2\beta\ln(\gamma)$，$b=E_p^2\beta$，$c=E_p^2C$，$d=E_p^2D$ である。(5)式では，高エネルギー領域では第 3，4 項は無視することができ，通常の Bethe の式になり，Fano plot は直線になる。グアニン，ポリエチレンの Fano plot を **Fig. 7** に示す。

これらの図より，500 eV 以上では Fano plot は直線と見なすことができ，a, b 二つのパラメータで近似することができる。また，この領域では(5)式は $a\ll b\ln(E)$ であり，

$$\lambda=\frac{E}{a+b\ln(E)}\approx\frac{\alpha E}{\ln(E)}\ \ (\text{Å}) \qquad (6)$$

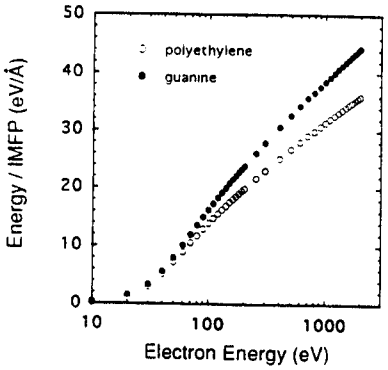

Fig. 7 Fano plots for polyethylene and guanine.

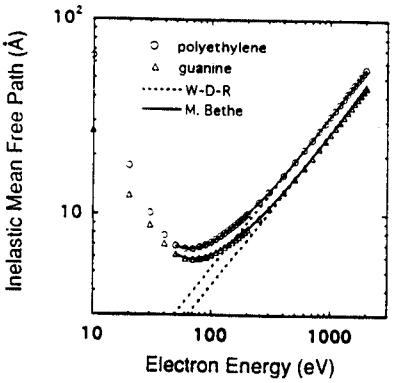

Fig. 8 Curve fitting of the IMFPs of polyethylene and guanine with Eq. (7) and (4).

α は定数，と変形できる。この式は高エネルギー領域では Wagner, Davis, Riggs の AL の経験式[7]

$$\lambda = kE^m \quad (\text{Å}) \tag{7}$$

によりフィッティングすることができる。ちなみに，(6)式において $\alpha=1$ のときは，エネルギー範囲 100～2000 eV においてフィッティングすることができ，$m=0.834$ が得られた。実際には (6)式の a の影響により m の値はこの値よりも小さくなる。また，フィッティングできる範囲も，より高いエネルギー領域となる。したがって，Wagner らの式は高エネルギー領域では Bethe の式の近似式の一つであると考えられる。

ポリエチレン，グアニンの(7)式によるフィッティングの結果を **Fig. 8** に示す。この図より，500 eV 以上では，(7)式でこれらの IMFP は十分に表わすことができることが明らかである。また，図中の実線は拡張した Bethe の式による結果であるが，この場合は 50 eV 以上のエネルギー範囲で IMFP を良く表わすことができる。したがって，一般的には Modified Bethe の式を IMFP の解析には用いるべきである。

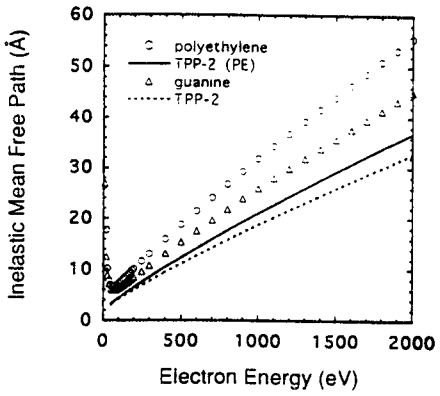

Fig. 9 Comparison of IMFPs of polyethylene and guanine calculated with Penn algorithm and with TPP-2.

4.3 TPP-2 式および TPP-2 M 式

(4)式のパラメータはそれぞれ次式で与えられる。(TPP-2 式と呼ぶ)

$$\beta = -0.0216 + \frac{0.944}{(E_p^2+E_g^2)} + 7.39\times10^{-4}\rho \tag{8}$$

$$\gamma = 0.191\,\rho^{-0.5} \tag{9}$$

$$C = 1.97 - 0.94U \tag{10}$$

$$D = 53.4 - 20.8U \tag{11}$$

$$U = \frac{N_v\rho}{A_w} = \frac{E_p^2}{829.4} \tag{12}$$

ここで，N_v は1分子あたりの価電子数，ρ は密度 (g/cm³)，A_w は分子量，E_p は自由電子バルクプラズモンエネルギー (eV) である。これらの TPP-2 式を用いて計算した IMFP を **Fig. 9** に示す。これより，TPP-2 式から計算した IMFP のポリエチレンとグアニンの関係はエネルギー損失関数から計算した IMFP と同様であるが，それらの絶対値は後者よりもはるかに小さな値を示している。この違いを与える最大の要因は β である。そこで，(4)式によりエネルギー損失関数を用いて計算した IMFP をカーブフィットして求めた β を $\frac{1}{(E_p^2+E_g^2)^{1/2}}$ の関数としてプロットした結果を **Fig. 10** に示す。この図において有機物の β の値は密度が互いに近いので似た値をとっている。また，それらの値は他の無機化合物や元素の値に比して小さな値である。

Fig. 10 の上方二つの直線は密度を考慮した場合の TPP-2 式の結果であるが，$\rho=1$ g/cm³ の場合でもその直線は有機物の一連のプロットよりも上方にある。この TPP-2 式は元来，密度の高い遷移金属元素などの計算結果から求められた実験式であるので，有機物のような低密度物質に適用するには問題があると考えられる。そこで，有機化合物のような低密度な物質から金のよう

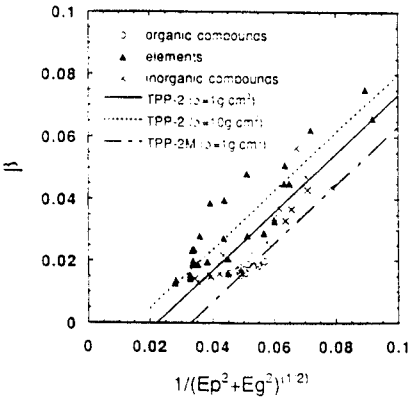

Fig. 10　β values determined by the curve fit with Eq. (4) and predicted β with TPP-2 and TPP-2 M.

な密度の高い元素まで適用可能なように(8)式における密度依存性の項を ρ^{0} とし，次式を得た。

$$\beta = -0.10 + \frac{0.944}{(E_p^2 + E_g^2)^{1/2}} + 0.0691\rho^{0.1} \qquad (13)$$

この結果はすでに，Fig. 10 に1点鎖線で示してあるが，この直線は有機化合物のプロットをよく説明している。また，(13)式はその形からもわかるように，密度が大きくなると従来の式とほとんど同じ値をとる。ここで，(9)〜(13)，(4)式を TPP-2 M 式と呼ぶことにする。

ポリエチレン，グアニンについての TPP-2 M 式を用いて計算した IMFP の結果を **Fig. 11** に示す。全範囲で，TPP-2 M 式が Penn のアルゴリズムの値よりも大きな値となっているが，ポリエチレンとグアニンの大きさの順序は同等である。また，TPP-2 M 式の結果は TPP-2 式 (Fig. 9) より Penn のアルゴリズムによる値によく一致している。このときの TPP-2 M 式と Penn のアルゴリズムを用いて計算した結果との相違は 50〜200 eV の範囲では，rms はポリエチレン 7.7%，グアニン 10.4% であった。また，全有機化合物では 50〜2000 eV の範囲では 9%，200〜2000 eV では 8% であった。したがって，十分に広い範囲の有機化合物に適用できると考える。

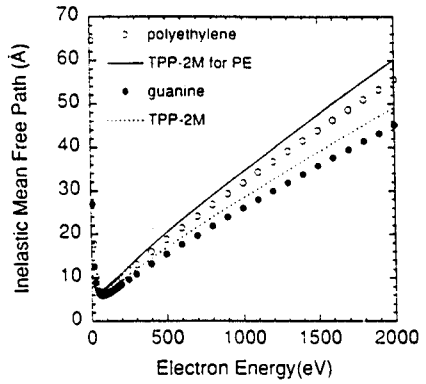

Fig. 11　Comparison of IMFPs of polyethylene and guanine calculated from Penn algorithm and TPP-2 M.

Penn のアルゴリズムによりエネルギー損失関数を用いて計算した IMFP 値と TPP-2 M 式を用いた IMFP の計算結果の違いは，元素 (27 元素) では 12% (rms)，有機化合物 (14 種類) 9%，無機化合物 (15 種類) 22.3 %であった。したがって，TPP-2 M 式は広い範囲の物質の IMFP の計算に用いることができると考えられる。

文　献

1) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn : Surf. Interface Anal. **17**, 911 (1991).
2) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn : Surf. Interface Anal. **17**, 927 (1991).
3) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn : Surf. Interface Anal. **20**, 77 (1993).
4) D. R. Penn : Phys. Rev. B. **35**, 482 (1987).
5) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **62**, 95 (1993).
6) B. L. Henke, J. C. Davis, E. M. Gullikson and R. C. C. Perera : Lawrence Berkeley Laboratory Report 26259, Nov. 1988, Berkley, CA.
7) C. D. Wagner, L. E. Davis and W. M. Riggs : Surf. Interface Anal. **2**, 53 (1980).
8) T. Okabe : J. Phys. Soc. Japn. **35**, 1496 (1973).
9) E. T. Arakawa, L. C. Emerson, S. I. Juan, J. C. Aschley and M. W. Williams : Photochemistry and Photobiology **44**, 349 (1986).
10) T. Inagaki, R. N. Hamm, E. T. Arakawa and R. D. Birkhoff : Biopolymers **14**, 839 (1975).
11) T. Inagaki, R. N. Hamm, E. T. Arakawa and L. R. Painter : J. Chem. Phys. **61**, 4246 (1974).
12) L. C. Emerson, M. W. Williams, I'lan Tang, R. N. Hamm and E. T. Arakawa : Radiation Research **63**, 235 (1981).
13) E. T. Arakawa, M. W. Williams, J. C. Ashley and L. R. Painter : J. Appl. Phys. **52**, 3579 (1981).
14) J. J. Ritsko, L. J. Brillson, R. W. Bigelow and T. J. Fabish : J. Chem. Phys. **69**, 3931 (1978).
15) J. J. Ritsko and R. W. Bigelow : J. Chem. Phys. **69**, 4162 (1978).
16) M. W. Williams, D. W. Young, J. C. Ashley and E. T. Arakawa : J. Appl. Phys. **58**, 4360 (1985).