



電子収量法による観察深さの検討

Lin Yunli, 鈴木凌輔, 久能俊介, 箱木響, 重松航太, 安藤大生, 西村蒼生, 田淵雅夫
名古屋大学

キーワード：XAFS 測定的基础、電子収量法、電子による観察深さ

1. 背景

XAFS スペクトルは X 線吸収スペクトルなので試料に入射する光の強さと透過する光の強さを測定するのが最も基本的な測定になる。しかし直接透過光強度が測定できない場合でも、X 線吸収の結果起こる現象をシグナルとして測定することで XAFS スペクトルを得るような測定も頻繁に行われる。蛍光 X 線収量法や電子収量法による XAFS 測定はその例で、X 線吸収の結果起こる蛍光 X 線発生や電子放出を測定する。電子収量法では試料外に放出される電子を検出するが、電子の脱出深さは、X 線の侵入/脱出深さより小さいと考えられる。そこでこれを長所と捉えて表面敏感な測定法として利用されることが多い。しかしこの方法によって具体的にどの程度の深さまで観察されるのか、広く認められている具体的な数値は見当たらない。一つの目安として、物質中を運動する電子の平均自由行程(図 1)を挙げて数 nm~10 数 nm 程度と言われることが多いが、これは目安に過ぎないことも知られている。我々は従来よりこの脱出深さを具体的に検討する研究を行ってきた。今回、引き続き実験を行い、結果を解析することで、電子収量法による観察深さに関する知見を深めた。

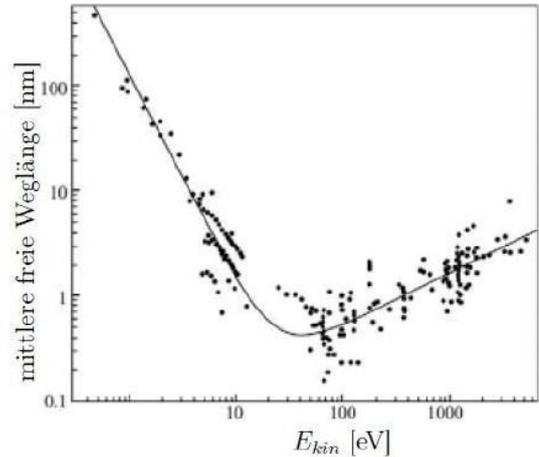


図 1 web で「electron mean free path」で検索して出てきた図の一例

2. 実験内容

二種類の基板(Si 基板、GaAs 基板)上に 20nm~約 1 μ m の様々な膜厚の ZrO₂ をスパッタリング法により成膜した一連の試料を準備した。各試料の ZrO₂ 膜の膜厚はエリプソメトリー法により確認した。従来の実験では、各試料を転換電子収量法により測定したとき Zr、Ga、As、Si のシグナルがどれほど強く得られるかを Zr K 端(18.0keV)、As K 端(11.9keV)、Ga K 端(10.4keV)、Zr-L 端(2.22keV)、Si-K 端(1.84keV)の XAFS スペクトルのエッジジャンプの大きさから見積もることで、Zr-K/L、Ga-K、As-K、Si-K を励起したときの電子の脱出深さをそれぞれ推定してきた。Zr を構成元素とする物質は、ほとんどの場合 Zr 原料に不純物として含まれる Hf が引き継がれ、不純物として存在している。今回作製した ZrO₂ 膜でも Hf が検出されたため、上記 4 元素、5 吸収端に加えて Hf-L 吸収端でも同様の見積もりを行った。

3. 結果

図 2 に測定の結果得られた Hf-L3 吸収端(9.565keV)でのエッジジャンプ量の ZrO₂ 膜厚に対してプロットした。エッジジャンプ量は膜厚が大きくなり、Hf の総量が増えるにしたがって増大するが、膜厚が観察深さを越え

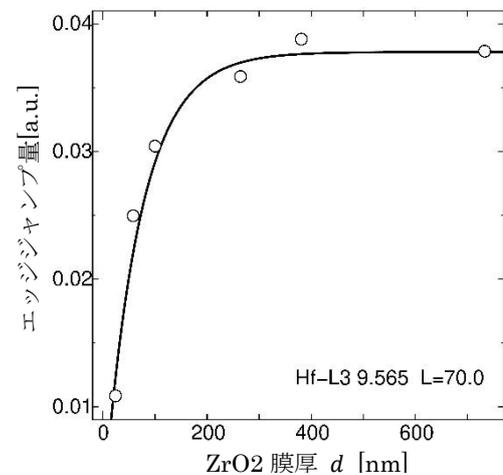


図 2 試料の ZrO₂ 膜厚に対する Hf-L3 吸収端(9.565keV)でのエッジジャンプ量の変化

て大きくなるとそれより深い膜中の Hf は信号に寄与しないので飽和する。図の実線は膜厚を d 、観察深さを L としたとき、エッジジャンプ大きさ ($\Delta\mu t$) が

$$\Delta\mu t = \beta \left\{ 1 - \alpha \exp -\frac{d}{L} \right\}$$

に従うと仮定して行ったフィッティング結果である (α, β はフィッティングパラメータ)。この結果から観察深さはおよそ $L = 70\text{nm}$ だとわかる。

図 3 にこの結果をこれまでの 4 元素、5 吸収端の結果を重ねて示す。図 3 を見ると、Hf-L 吸収端での観察深さの結果はこれまでの結果と良く整合している。従って、1) 観察深さは吸収端のエネルギーが大きくなるにつれて大きくなる、2) その値は、この実験の範囲で最も低エネルギー側の Si-K、Zr-L では、観察深さは約 10nm 程度、3) 20keV に近い Zr-K では約 200nm、という従来の結論の確からしさが増した。この結果は、軽元素、低エネルギーの吸収端で測定を行う際には電子収量法が表面敏感だと期待するのは妥当だが、高エネルギーになった時の観察深さが表面敏感といえる値かどうかはそれぞれの実験の目的に合わせて検討する必要があることを改めて示している。

今後も、対象試料/材料系を変えて同様の実験と解析を行いより多くの事例で電子収量法による観察深さを検討していく予定である。

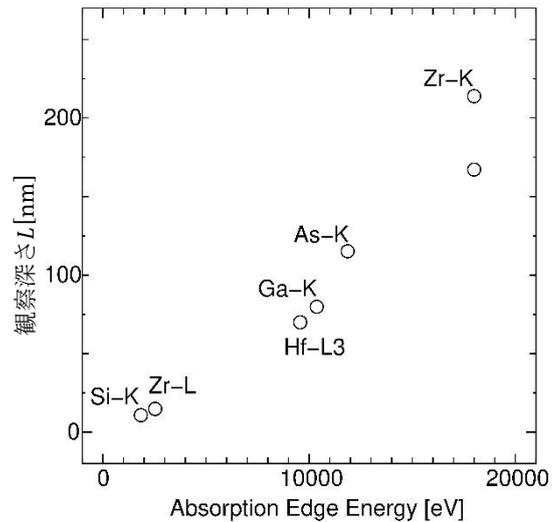


図 3 観察深さ L の、吸収端エネルギー依存性