

1. 研究背景

代表的なナノ物質・材料である電子材料や複合材料の開発では、故障解析を中心として数十 nm の分解能で数ミリメートル四方の高速分析が要求されている。平面方向には SEM による像観察や AES による点分析が高分解能で行われているが、面として捉えるとき、3次元的には不十分な分解能でしかなく、高速かつ非破壊的に広い領域を3次元分析できる分析手法の開発が望まれている。このためにオージェ電子分光装置 (AES)、X線光電子分光装置 (XPS)、電子線マイクロアナライザー (EPMA) 等による高分解能化および解析の高度化が進められている。しかし、目的を達成するには個々の手法では限界があり、これらを組み合わせた新たな測定法や解析法の開発が不可欠である。このような計測・解析でキーとなる固体内における電子の輸送現象は、ナノデバイスの基礎として重要であるのみならず、表面電子分光などのナノ計測技術の基本をなすものであるが、実用上有用な低エネルギー電子に対して、その固体内の輸送現象を実用に耐えうるレベルで正確に記述できるシステムは存在しない。すなわち、それを支える各種基礎物理量も低エネルギー領域では不正確で問題が多く、世界的に研究が続けられている [1、2]。さらに表層広域3次元電子輸送モデリングの実用化に関する研究は産業界からも今後の発展が期待されている。

2. 研究目的

電子の固体内における輸送を記述する場合に重要な電子の非弾性平均自由行程、阻止能、弾性散乱断面積等の基礎物理量の精密化をはかり、広いエネルギー範囲で使用可能な実用的な一般式やデータベースを開発し、これらの物理量のエネルギー依存性や物質依存性を明らかにする。また、材料の実用的な評価法に応用するために、それらを基礎とした高速モンテカルロシミュレーションプログラムを開発し、3次元広域シミュレーションのフレームワークを開発することを意図している。

また、実試料におけるナノ計測法の研究では、重要と考えられる低エネルギー特性X線、オージェ電子、弾性散乱電子、光電子の高精度・高分解能計測は個別に研究され、データの統合化や広域3次元高分解能計測についてはほとんど研究されていない。そこで、複合データによる3次元分析を可能とする要素技術についても研究する共に、先に述べた電子と固体の相互作用を正確に記述する物理量を基礎とした電子輸送シミュレータを用いて情報を3次元的に解析・統合するアルゴリズムについて検討する。これにより、表層部に存在する元素の3次元分析を実用的な分解能で非破壊分析するシステムのフレームワークを確立する。

このシステムは、関連する表面分析物理パラメータのデータベースを備え、電子分光等の計測精度を向上させるためのツールとしても利用できることから、スタンドアロンな NIMS 発の標準データベースおよび表面電子分光シミュレータとしても公開し、国内外の研究者・技術者等へ広く提供することも意図している。

3. 研究の計画

3.1 年次計画

年次計画線表					
研究項目	H18 年度	H19 年度	H20 年度	H21 年度	H22 年度
電子輸送パラメータの研究			阻止能のエネルギー依存性の高精度化	70 以上の物質における非弾性錯乱のデータベース化と一般式の改良	→
3次元計測の要素技術の開発			傾斜ホルダーによる計測法の開発 (REELS,AES-DP)	傾斜ホルダー等による計測法の開発 (REELS,EPES,AES,XPS)	→
シミュレータエンジン開発			単層のシミュレーション	複層構造試料の計算 (EPES,DDF)	→
3次元シミュレータのフレームワーク開発				データの統合シミュレーションシステムのフレームワーク構築	→

3.2 平成 20 年度の研究計画

電子輸送シミュレータ用基礎物理量の解明およびシミュレータエンジンの開発

1) 電子の非弾性散乱データベースの開発

電子輸送モデリングに必要な電子の非弾性平均自由行程、阻止能、輸送断面積に関するデータベースを 50 eV - 30 keV で実用可能とするために、一般式の開発や高精度補間法の検討を行い、データベースの圧縮と高速化を図る。同時に電子の阻止能のエネルギー依存性や原子の殻構造との関係を明らかにする。

2) 電子の弾性散乱シミュレータの開発

固体中で生成した電子の " 発生深さ分布関数 (EDDF)" の高速計算アルゴリズムの開発とこれを用いたシミュレータエンジンの作製を行う。

計測法の開発

1) マルチ X 線源による光電子計測の最適化

分解能関数などのスミアリング関数がエネルギー依存性を有している場合のスペクトル処理ルーチンの開発を行う。そのために、前年度に開発したルーチンの完全時間空間処理化を実現する。

2) 超低エネルギー X 線計測の最適化

Li などの超低エネルギー領域から軽元素などの L 系列ならびに遷移金属の M 系列特性 X 線のデータベース化を推進すると同時に超軟 X 線スペクトル変化を中心にクラスター計算による解析を行う。

3) 精密角度分解計測法の開発

金属薄膜、化合物薄膜等における反射電子の精密計測法の開発を行う。同時に、エネルギー損失関数および光学定数の計測法について検討する。

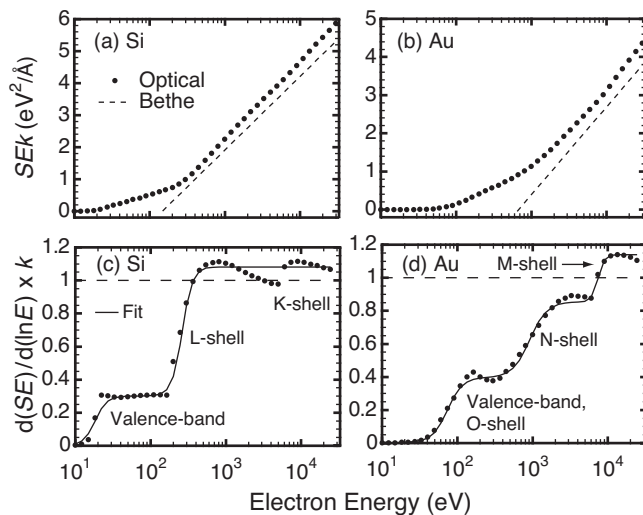


図1. Si および Au の SP の Fano Plot およびその傾きのエネルギー依存性。点は ELF から計算した SP、実線は (1) によるフィッティングの結果。

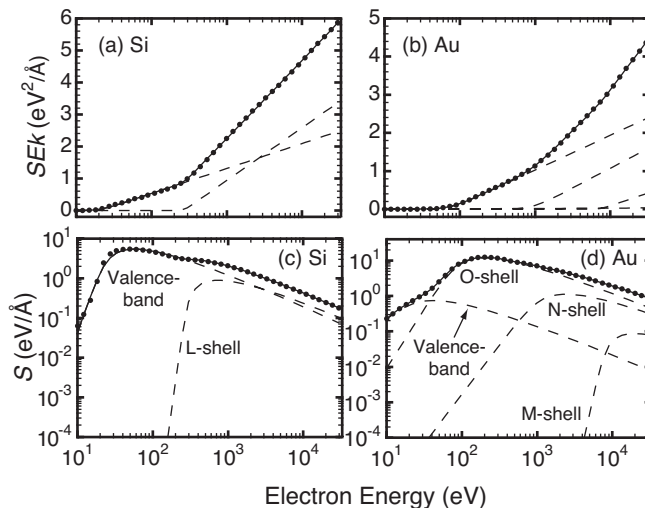


図2. Si および Au の Fano Plot および SP のエネルギー依存性。点は ELF から計算した SP、実線は (1) によるフィッティングの結果。鎖線は殻からの寄与を表す。

ここで、 S は阻止能、 E は電子の運動エネルギー、 a 、 b 、 n はパラメータである。(1) 式より、SP は下のように表すことができる。

$$S = \frac{784.6Z\rho}{EA} \sum_{i=1}^m \frac{a_i}{n_i} \ln \left[1 + \left(\frac{E}{b_i} \right)^{n_i} \right] \quad (2)$$

(2) 式によるフィッティングの結果を図2に示す。このときのSP(計算値)との差は相対値のrmsで0.8%以下であった。また、このとき図2から分かるように、 n は対象物質の殻構造に由来する数に、 b はその結合エネルギーに対応していた。また、(2) 式は高エネルギー領域において $n=1$ とすれば Bethe の式に一致し、このとき $a_1=1$, $b_1=I/1.166$ となる。ここで、 I は平均イオン化エネルギーである。(2) 式を用いると 100 eV から 30,000 eV のエネルギー範囲で実測したエネルギー損失関数から計算した 41 種類の元素における SP について、平均相対誤差 1% 以下で近似することが出来る。これは実用に際して十分な精度であり、固体中における電子輸送の記述、とくにモンテカルロ法における連続減衰近似に有効であると考えられる。

4. 平成 20 年度の成果

4.1 電子輸送シミュレータ用基礎物理量の解明およびシミュレータエンジンの開発

1) 電子の非弾性散乱データベースの開発と電子阻止能 (SP) のエネルギー依存性の解析

固体中における電子の阻止能は EPMA, AES や測長 SEM などの電子輸送モデルにおいて、最も基本的なパラメータの一つである。したがって、そのデータベース化が必要である。昨年続き、41 元素について実測したエネルギー損失関数から計算した電子阻止能のエネルギー依存性を 100 eV から 30,000 eV の範囲を表現する式の開発について検討した。これはモンテカルロ法のような応用を考えると、データの使用の高速化と効率化を図るためには不可欠である。従来から広く用いられている SP に関する Bethe の式は重元素では 10 keV 以上、軽元素では 1keV 以上でしか適用できないので、広いエネルギー範囲にわたって SP のエネルギー依存性を表す式について Fano plot を基にして検討した。その結果 Fano plot の傾きは Hill の式で十分に近似できることを見いだした。図1に Si と Au における Fano Plot とその傾きのエネルギー依存性を示す。図(c),(d)における実線は下記の(1)式によるフィッティングの結果である。

$$k \frac{d(SE)}{d \ln E} = \sum_{i=1}^m a_i \frac{E^{n_i}}{E^{n_i} + b^{n_i}} \quad (1)$$

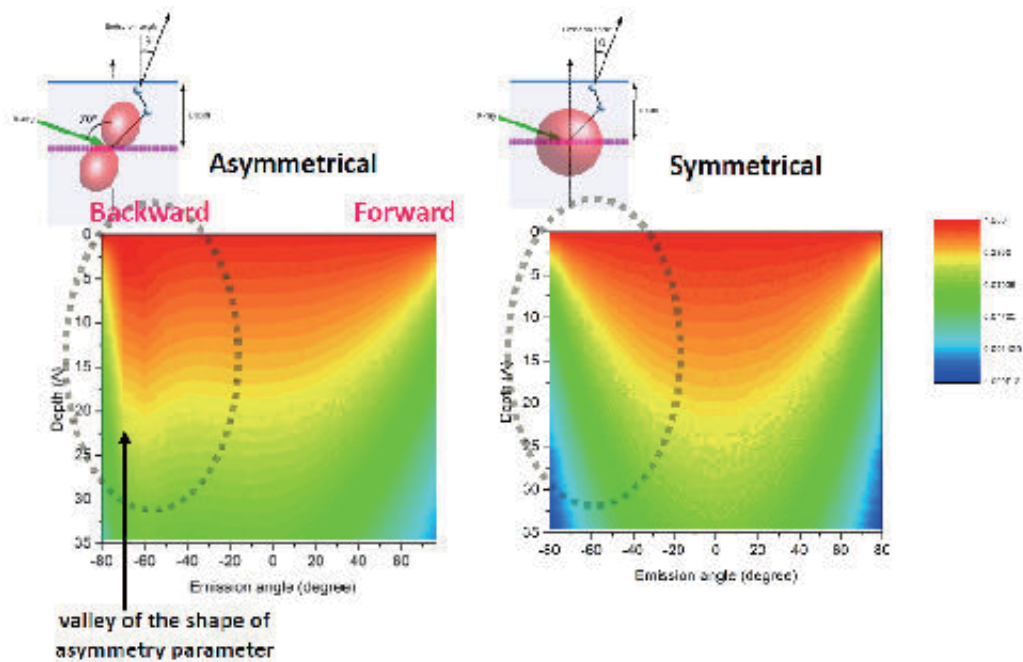


図3. 非対称パラメーターの形状の違いによるEDDFの違い。左図は、非対称パラメーターが多重極遷移を含んだ非等方的な形状になっているのに対し、右図は非対称パラメーターが等方的な形状になっている。線の入射角は70°に固定している。Ni 1s光電子の運動エネルギーは、1094.6 eVとしている。

2) シミュレータの開発と多重極遷移を含む非対称パラメーターにおけるEDDFの解析への応用

角度分解アナライザーとエネルギー可変線を組み合わせた世界的に希少な分析技法を使って、光電子放出時の角度分布である“非対称パラメーター”を精密に求める手法を昨年度報告した。Ni 1s光電子が放出する際の非対称パラメーターは、通常の大極子遷移だけでは説明できず多重極遷移まで考慮すべきであることが明らかとなった。この多重極遷移を考慮した非対称パラメーターを使って光電子のEDDF(Emission Depth Distribution Function, 深さ方向放出分布関数)をMonte Carlo計算で求めた。その結果を図3の左図に示す。なお右図は、非対称パラメーターが等方的な形状の場合の結果で、比較のために並記している。左図を見て分かるように、非対称パラメーターの角度分布の谷に相当する付近の角度(図3の左図の破線で囲んだ領域)でEDDFが大きく歪んでいることが分かる。これは、多重弾性散乱による電子の周り込みの効果に因るもので、深層から放出された光電子ほどこの周り込みの効果が大きいため、深層でのEDDFの値が大きくなっている。図3の結果から、この周り込みの効果が起こる角度範囲は±30°であることが分かった。角度分解XPSによるナノ積層構造の断層解析をする際に、この±30°の角度範囲での計測には特別の注意を払う必要がある。

3) 金属元素のエネルギー損失関数の第一原理計算

屈折率や消衰係数などの光学定数は固体の電子的な特徴を反映する重要な物理量である。光学定数を十分に広いエネルギー範囲で知ることができると、電子分光等の解析に有用な誘電関数やエネルギー損失関数へ応用することができる。実測による光学定数の測定が十分になされていればそれに越したことはないが、とりわけ真空紫外領域のエネルギーでの測定は放射光が必要となるため実測がなされていないケースが多い。そこでそのような領域もカバーできる第一原理による光学定数の計算が確立することが望ましい。光学定数の計算例としてはバンド構造計算ソフトの一つWIEN2kや、X線吸収スペクトル計算コードFEFFを用いた例が報告されており、前者はエネルギー50 eV以下、後者は紫外領域以上で実測との良い一致が得られている^{1,2)}。しかし、実試料への応用は始まったばかりであり、実測値との比較はあまり行われていない。特に、ここでは広いエネルギー範囲の光学定数を計算することを目的とするので、誘電関数を求めるのに必要なKramer-Kronig則の計算時のLorentzian broadeningパラメータの決定や、バンド内遷移

における寄与を Drude 項で表現する場合に必要な寿命幅などの各種パラメータの選択に多くの問題が残されている。

そこで、Si, Cu, Ag, Au について幅広いエネルギー範囲での光学定数の第一原理計算を行った。

FEFF は原子の電子構造計算と X 線吸収スペクトルを同時に行うプログラムで、光吸収断面積を吸収端ごとに計算することができる。それらを足し合わせることで内殻励起領域以上の広いエネルギー範囲の光吸収係数を得ることができる。これをもとにして X 線散乱因子、光学定数や誘電関数等を計算することができる。WIEN2k は密度汎関数法に基づく正確なバンド構造計算プログラムで、結晶構造の情報を入力として電子状態の最適化を行い、バンド構造から誘電関数や光学定数を計算することができる。

Si の場合の計算例を図 4 に示す。図はエネルギー損失関数 (ELF) $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ について WIEN2k、FEFF による計算結果、Henke の原子散乱因子からの計算結果³⁾ および光学定数の実測値から得られる ELF⁴⁾ を同時にプロットしたものである。WIEN2k は低エネルギー側 (2.6 – 50 eV) で実測をよく再現し、一方 FEFF や Henke の計算は高エネルギー側 (30 eV -) での実測値によく一致する。金属 Cu, Ag, Au についても同様によい結果を得ることができた。30 eV 付近で WIEN2k と FEFF または Henke の計算値を繋ぐことで幅広いエネルギーでの光学定数を第一原理計算によって得ることができる。

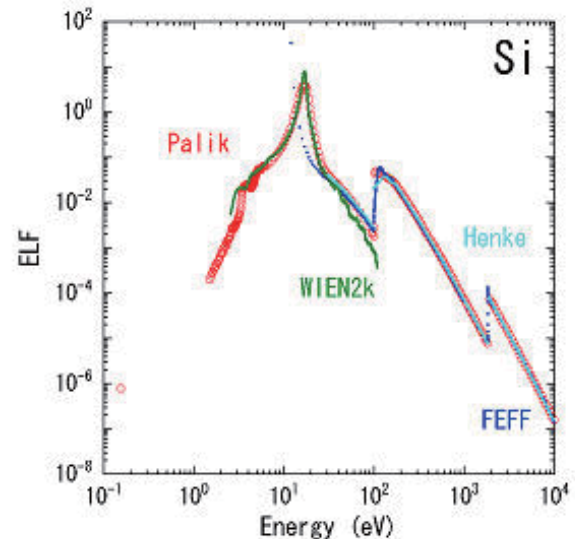


図 4. Si のエネルギー損失関数。赤は Palik のデータによる実測値、緑は WIEN2k による計算結果、青は FEFF による計算結果、水色は Henke の計算結果である。

- 1) W. S. M. Werner et al., Phys. Rev. B 77 161404(R) (2008).
- 2) J. Rehr et al., arXiv:cond-mat/0601241v1 [cond-mat.mtrl-sci] 11Jan 2006.
- 3) B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tables 54, 181 (1993).
- 4) E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids I (Academic Press, Orlando, Florida 1985).

4.2 計測法の開発

1) マルチ X 線源による光電子計測の最適化

非対称ボケ関数による時間空間における畳み込み条件の検討

マルチターゲット XPS による測定を実施する場合、特に遷移金属元素の特性 X 線を励起源として利用する場合は、得られたスペクトルに特性 X 線の形状がたたみ込まれる。例えば励起用 X 線として、本グループで開発した装置では Ti の特性 X 線である $K\alpha K\beta$ が利用できる。特性 X 線として最も高い強度の得られる $K\alpha$ は、K-L 及び K-L の 2 種類の遷移より生成される。したがって、L と L のエネルギー間隔がそれぞれの準位の自然幅より大きくなる S ぐらいから 2 本の成分が明瞭に分離されはじめ、遷移金属元素では明確に 2 本のピークからなる形状を示すようになる。一方、 $K\beta$ は K-M 及び K-M の 2 種類の遷移より生成されるが、遷移金属元素でも M と M のエネルギー間隔はそれぞれの自然幅に比べて十分小さいため、1 本のピークと見なせる形状を示す (ピークが非対称であるが、これは、多重励起等の要因によるサテライトの寄与があるためである)。 $K\beta$ を励起に利用すれば、得られる光電子スペクトルは通常の測定 (Mg $K\alpha$ もしくは Al $K\alpha$ 励起) と同様の感覚で扱うことができる。しかし、一般に遷移金属において、 $K\beta$ の強度は $K\alpha$ の 1 割程度 (Ti で約 13%) であるため、実用分析に対して遷移金属元素ターゲットを用いる

場合は感度的に不利である。

以上の点を踏まえ、昨年度は、 $K\alpha$ 励起で得られた光電子スペクトルから $K\alpha$ のスペクトル形状を取り除く手法として、拡張性を重視し時間空間における逐次法の一つである Jansson 法 [1] による処理の応用を検討した。この方法は以下の式にて表される。

$$g_{n+1}(x) = g_n(x) - c_n(x)(f(x) - g_n(x) \otimes h(x)) \quad (1)$$

ここで、 $f(x)$ は観測されたスペクトル、 $g_n(x)$ は各繰り返し計算の結果である。また、 $h(x)$ は一般には smearing function (ボケ関数) と呼ばれるが、ここでは $K\alpha$ の形状など特性 X 線の形状に対応する。 $c(x)$ は副次構造抑制のための加速定数で、文献の条件をそのまま用いている [1]。検討の結果、測定時に同時に得られる $K\beta$ 励起スペクトルを初期値として用いることで、正しい解を得ることが出来ることを示した。

Jansson 法での処理においては、繰り返し計算の各回において、処理対象スペクトルと励起プロファイルスペクトル(ここでは、 Ti の特性 X 線スペクトル)の畳み込み演算を行っている。一般的にデコンボリューションを行う場合、処理対象データ(ここでは光電子スペクトル)に対するボケ関数(ここでは励起 X 線スペクトル)の形状が常に一定であるため、Fourier 変換を用いることが多い。しかし、Auger スペクトルの分解能関数除去等、ボケ関数の形状がスペクトル領域において位置依存性を持つ場合であると、通常の周波数領域での Fourier 変換対の単純な積でボケ関数の影響を記述することが出来ない。したがって、この場合は畳み込みを時間空間で実施する、すなわちスペクトル上の各データ点に対してその点に対応したボケ関数を用いて積和を計算することになる。

この積和は、処理スペクトルを $f(x)$ 、ボケ関数を $h(x)$ 、畳み込みの結果を $g(x)$ とすれば、畳み込み積分の式から、離散データ点 x_j 、データ点間隔 $\delta x = x_{j+1} - x_j$ として一般に次式のように変換される。

$$g(x) = \int f(\tau - x)h(\tau) d\tau \quad \longleftrightarrow \quad g(x_j) = \sum_{i=-} f(x_j - h(x_j))\delta x \quad (1)$$

しかし、実際には $f(x)$ 、 $h(x)$ とともに有限区間であり、積和演算では Fourier 変換利用時のように関数を周期的に並べて無限空間の関数とできないため、実際の積和の式は有限長となる。例えば畳み込みの演算区間が $h(\tau_i)$ の存在区間 (τ_1, τ_n) で支配される場合、点 x_j における $g(x_j)$ は

$$g(x_j) = \sum_{i=1}^n f(x_j - (i - k))h(\tau_i)\delta x \quad (2)$$

と表せる。ここで、 $k(1 \leq k \leq n)$ である。

通常のデコンボリューション処理では、 $h(\tau_i)$ に左右対称な解析関数 (Gauss 関数や Lorentz 関数など) を用いる場合がほとんどであるため、点 x_j に対応する $f(x_j)$ に対して $h(\tau_{n/2})$ をとる、すなわち $k = n/2$ としているのが通常である。 $h(\tau_i)$ の存在区間を $(\tau_{-n/2}, \tau_{n/2})$ として書き直せば

$$g(x_j) = \sum_{i=-n/2}^{n/2} f(x_j - i)h(\tau_i)\delta x \quad (3)$$

となり、通常の積和の式となる。したがって、点 x_j に対応する $f(x_j)$ に対してとられる $h(\tau_i)$ の値は原点の値 $h(0)$ となる。

しかし、本研究の場合のように $h(\tau_i)$ に解析関数ではなく実測スペクトルを用いようとしたとき、原点の定義が a priori にはできない場合が一般的である。すなわち点 x_j に対応する点を区間 (τ_1, τ_n) のどの点に対応させるか ((2) 式の $k(1 \leq k \leq n)$ をどうとるか、すなわち $h(\tau_i)$ の原点をどこにとるか) が計算結果に

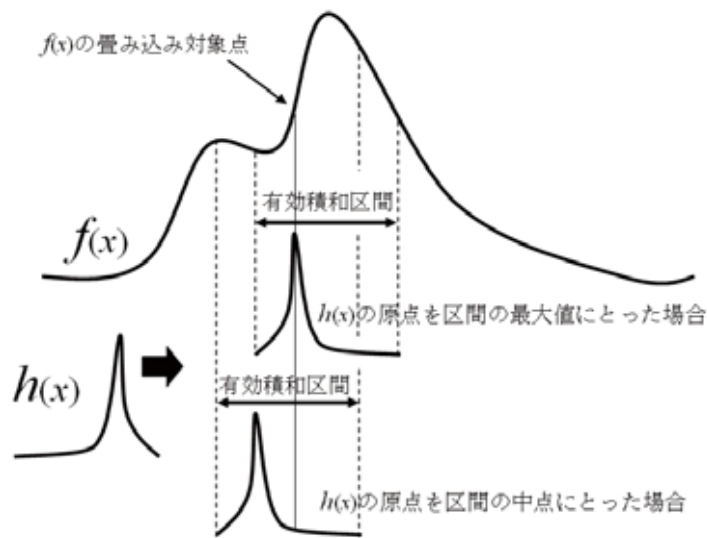
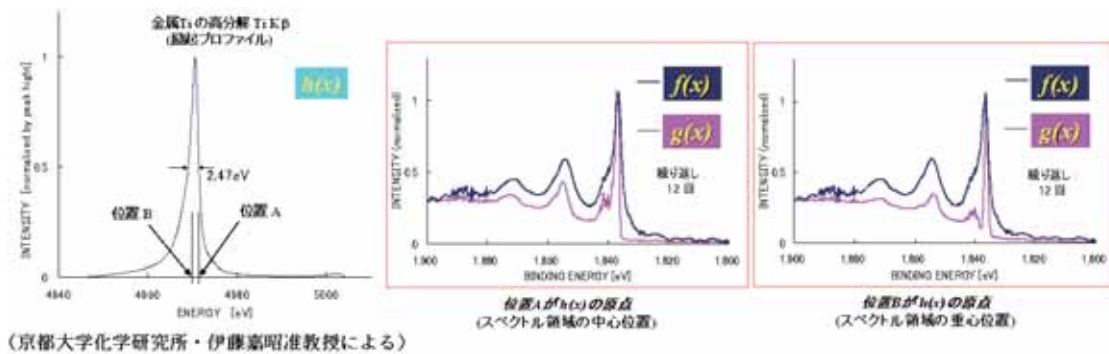


図 5. $h(x)$ の原点の取り方の違いの影響。積和の計算対象となる $f(x)$ の区間も変わるため、積和の値が変化する。



(京都大学化学研究所・伊藤嘉昭准教授による)

図 6 ポケ関数の原点の取り方によるデコンボリューション結果の違い

大きな影響を与える。

図 5 に、原点の与え方の違いにより積和の計算結果が異なる様子を模式的に示す。この図から容易にわかるとおり、 $f(x_j)$ が比較的变化の激しい関数であると、 $h(x_j)$ の原点の取り方が計算結果に無視できない影響を与える可能性が高い。

実際に、Ti K β で励起された Si 1s スペクトルに対して、積和計算時の Ti K β スペクトルの原点を Ti K β スペクトルの重心の位置及び区間の midpoint に取った場合のデコンボリューションの結果の違いを図 6 に示す。区間の midpoint を原点に取った場合の方が、メインピークの幅も狭くなり、一見デコンボリューション効率の良い結果に見える。しかし、この結果の妥当性はこの結果だけでは判断できない。すなわち、区間の midpoint を原点に取った場合、Si 1s スペクトルが本来持っている微細構造を正確に反映していない(消してしまっている)可能性が指摘できるのである。

この積和計算時のポケ関数の原点の正しい取り方を明らかにするために、とりあえずポケ関数の形状が単純な Ti K β 励起のケースに場合を絞り、検討を行った。

デコンボリューションの結果の正当性が自明であるのは、処理スペクトルとポケ関数が同じ場合(セルフデコンボリューション)で、理想的な結果はデルタ関数である。したがって、ポケ関数のセルフデコンボリューションを様々な原点の取り方に対して行い、結果が与えるピークの幅が最も狭くなる原点の取り方を探索すればよいと考えられる。

ノイズの影響を排除すると共に Ti K β に似た形状を与え、なおかつ非対称性を定量的に制御できるモデルスペクトルとして、以下の式で与えられる Doniach-Sunjic の式を用いた。

$$I(E) = \frac{\cos[\pi\alpha/2 + (1-\alpha) \arctan\{(E - E_0)/\gamma\}]}{\{(E - E_0)^2 + \gamma^2\}^{(1-\alpha)/2}} \quad (4)$$

この式で与えられるピークは α を変化させると、 $E < 0$ の領域でテイリングの様子が変化し、 $\alpha=0$ で Lorentz 関数と一致する。ここでは、 $\alpha=0 \sim 0.5$ の間で 0.1 刻みで変化させた。また、(4) 式によるシミュレーションスペクトルは、データ点数及びピークトップの位置を、本研究で用いている Ti K β に対応させた。その様子を図 7 に示す。

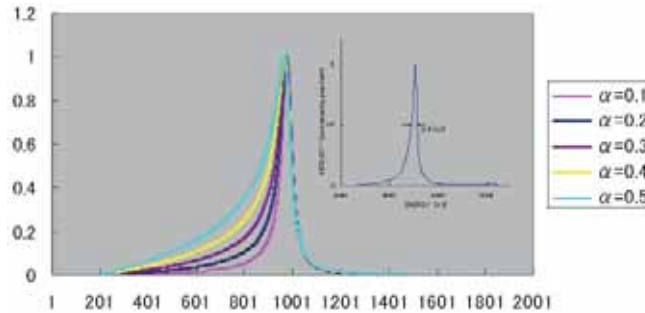


図 7. Doniach-Sunjic の式によるピーク形状。Ti K β の形状を合わせて示す。

検討すべき原点としては、図 7 のそれぞれのシミュレーションスペクトルに対して、原点を区間の中点、スペクトルの重心、データの最大値の位置（ピークトップ）及びそれらから離れた点を両側に 1 点ずつ取った。

また、計算の繰り返し回数は、各繰り返し毎に $(f(x_j) - g_n(x_j) * h(x_j))^2$ を計算し最初の極小を与えた時点で最適解であるとみなして決定した（ここで * は畳み込みを示す）。この評価関数は、解にボケ関数を再度畳み込んでもとのデータとの残差二乗和を取ることに相当するため、一種の最小二乗規範を採用したことに相当する。

図 8 に結果を示す。最も幅が狭く、評価関数値のもっとも小さい結果を与えている原点の位置は、 α に無関係で、ピークトップを取ればよいことがわかる。図 9 は、同様の検討を Ti K β スペクトルに対して行った結果であるが、やはり同様にピークトップを原点に取ったときが最も良い結果を与えている。

以上の結果を下に、図 6 の計算をやり直した結果を図 10 に示す。この結果は、原点の位置を Ti K β の重心の位置、あるいは区間の中点いずれとした場合とも異なっており、サブピーク等の妥当な議論を行うには不適切な結果であったことがわかる。

以上の検討から、Auger スペクトルの処理における分解能関数の性質に計算法を対応させるための、積和に関する技術的な問題点が解消できた。今後は Auger スペクトルの処理のための、実際のルーチン作製をすすめる。また、ここまでの検討から、Ti K α の様な比較的複雑な形状のボケ関数除去に対しては、Jansson 法のような疑似デコンボリューション法はあまり適しているとは言えないことも明らかになってきた。このため、Ti K α 励起スペクトルに対しては、異なったアプローチによる励起プロファイル除去の検討を進める必要がある。

[1] P.A.Jansson : "Deconvolution with Application in Spectroscopy" Academic Press (1986)

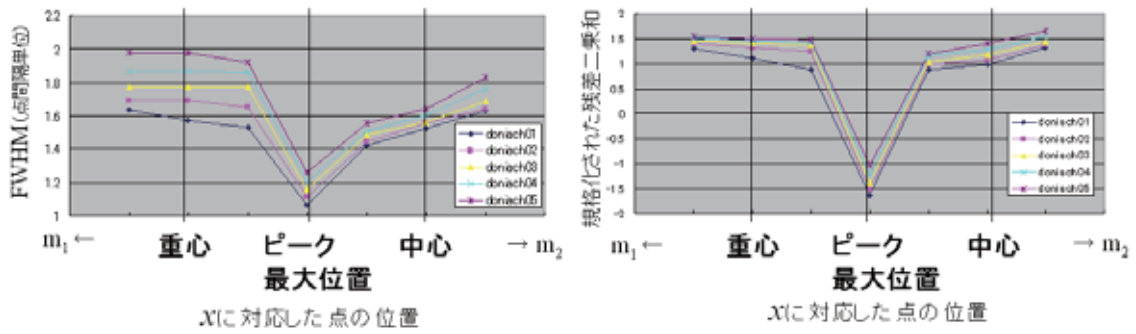


図 8. Doniach-Sunjic の式によるピークに対して、セルフデコンボリューションを行った結果。いずれもピーク最大値の位置が、最適解を与えることがわかる。

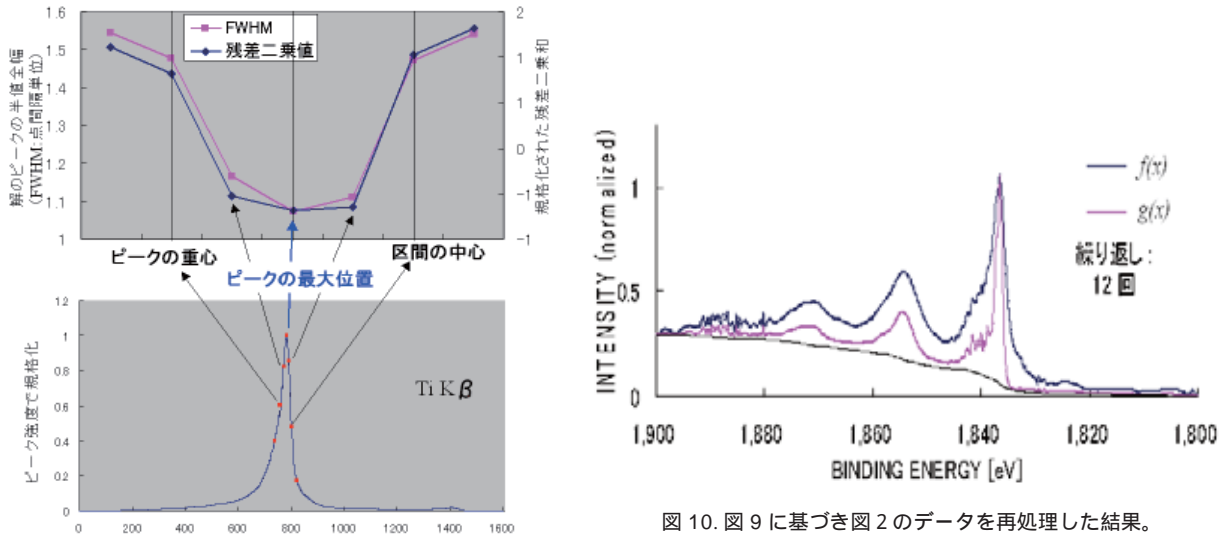


図 9. Ti Kβ に対するセルフデコンボリューション結果。図 3 と同様の結果を与えていることがわかる。

2) 超低エネルギー X 線計測の最適化

Li Kα への化学状態の影響

本グループは日本電子株式会社と共同で Li Kα(54 eV) をふくむ超軟 X 線分光の可能な分光系を搭載した汎用分析装置を開発した [1]。現在、様々な試料に対する測定を実施することで、データおよび測定ノウハウの蓄積を進めることにより、汎用性の検証を進めている。特に Li に関しては、測定条件を含めてその研究はほぼ手探りの状態であり、様々な未解決の問題が存在する。例えば、金属 Li からは比較的感度良く Li Kα を測定することができるが、LiTaO₃ や LiNbO₃ では Li Kα を検出することが大変困難である [2]。一方、LiF では長時間の電子線照射により Li Kα を測定することができる。ここでは、本課題の一環として、これらの測定事実が何を意味しているのかを明確にするためにクラスター計算を利用して検討を行った。

Kα の放出過程は、X 線放出原子上に空孔が存在し、しかもそれが対応する準位間を遷移するダイナミックな過程である。したがって局所電子密度近似 (LDA) を用いると、一つのモデルを計算することでこれらの過程を良く近似することが可能である。さらに、価電子帯に存在する空孔の取り扱いの容易さなどから、本検討には DV-Xα 法 [3] を用いた。

昨年度に報告したとおり、Si L_{2,3} スペクトルに対するクラスター計算による検討から、価電子帯電子の直接遷移によるスペクトルの形状を再現するためには、X 線を放出する原子に対して少なくとも第二配位圏までの原子を考慮したクラスターモデルが必要である事がわかっている [4]。このことを考慮して、少なくとも第三配位圏まで含むような金属 Li 及び LiF に対応したクラスターモデルを作製し計算に用いた。

また、 $K\alpha$ 放出過程における空孔の遷移による軌道緩和の影響をも取り込むために、Slater の遷移状態法 [5] を適用した。

二つの準位 i, j 間の許容遷移による通常の X 線強度 $I_{i,j}$ は、双極子輻射の理論から一般に二準位間の振動子強度 $\mu_{i,j}$ 、及び許容遷移に關与する量子数を持つ電子の状態密度 N_i, N_j を用いれば

$$I_{i,j} \propto N_i \cdot N_j \cdot \mu_{i,j}^2 \quad (1)$$

と記述できる。このうち、例えば N_i をコアオービタルの状態密度とすると、 N_j は、準位 j における準位 i へ双極子遷移が許容な成分電子の状態密度のうち、X 線を放出する原子上の局所密度を考慮すればよいと考えられる。これら $\mu_{i,j}$ 及び N_i, N_j が X 線を放出する原子上である程度の大きさの値を持つのであれば、理論的には X 線スペクトルが観測できるものと見なすことが出来る。このような考え方の下に、金属 Li 及び LiF のグラスターモデルに於いて、モデルの中心に仮定された Li 原子を X 線放出原子とし、その原子の $1s$ 軌道に対する価電子の $\mu_{i,j}$ [6] と、許容遷移が $2p \rightarrow 1s$ であることからその原子上の $2p$ の局所電子密度を求めた。

図 11 に、金属 Li と LiF の Li $K\alpha$ を示す。LiF では、加速電圧 10 kV ではすぐには Li $K\alpha$ スペクトルが得られず、2 時間以上の長時間の電子線照射により図に示すようなスペクトルが出現した。また、 $K\alpha$ 生成に対応した振動子強度のクラスター計算結果については、図 12(a) に金属 Li、図 12(b) に LiF に対応する 30 ~ 70 eV の計算結果を、図 12(c) に両者の $K\alpha$ 部分のみを拡大して比較したものを示す。

図 12(b) は、同様に電子線励起により一連の Li ハライドの Li $K\alpha$ を測定した Arakawa らの測定 [7] と良い対応を示している。また、彼らは $K\alpha$ から約 15 eV 高エネルギー側にも強いピークを得ており、これが励起状態の Li からの信号であると結論しているが、本計算結果でも $K\alpha$ のメインピークから約 13.4 eV 高エネルギー側で LUMO と $1s$ の間に大きな振動子強度を示す遷移が存在することが図 12(b) に示されている。すなわち、 $1s$ から励起された電子が空軌道へ励起された場合には、速やかに価電子帯の底 (LUMO) へ緩和しそこから $1s$ へ高い確率を持って遷移する過程が存在する事を計算結果は示唆しており、Arakawa らの結論の傍証となっていると考えられる。

一方、金属 Li の $K\alpha$ については、やはり Arakawa らによって電子線励起による同一測定系のデータが示されており [8]、同じ彼らの測定した LiF $K\alpha$ よりも約 7.5 eV 高エネルギー側へ出現する事が示されている。本計算結果では、図 12(c) に示すとおり、LiF の方が金属よりも約 5.25 eV 程度低エネルギー側へシフトする結果を与えている。この結果は、Arakawa らの以上の 2 件の報告と良い対応を示している。

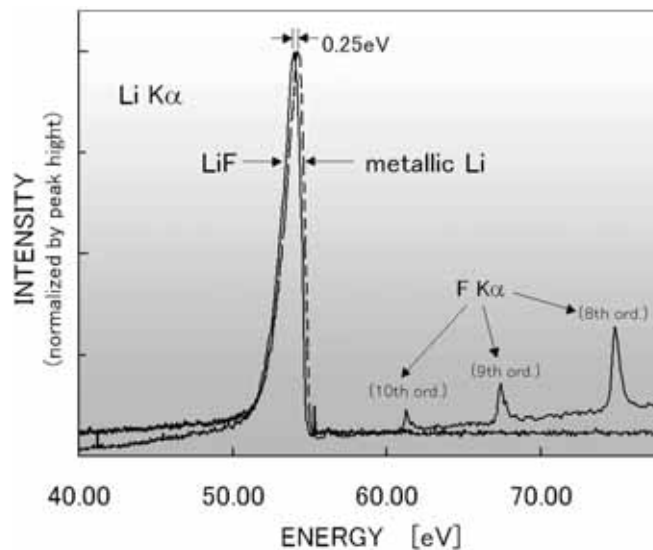


図 11. 金属 Li と LiF の Li $K\alpha$

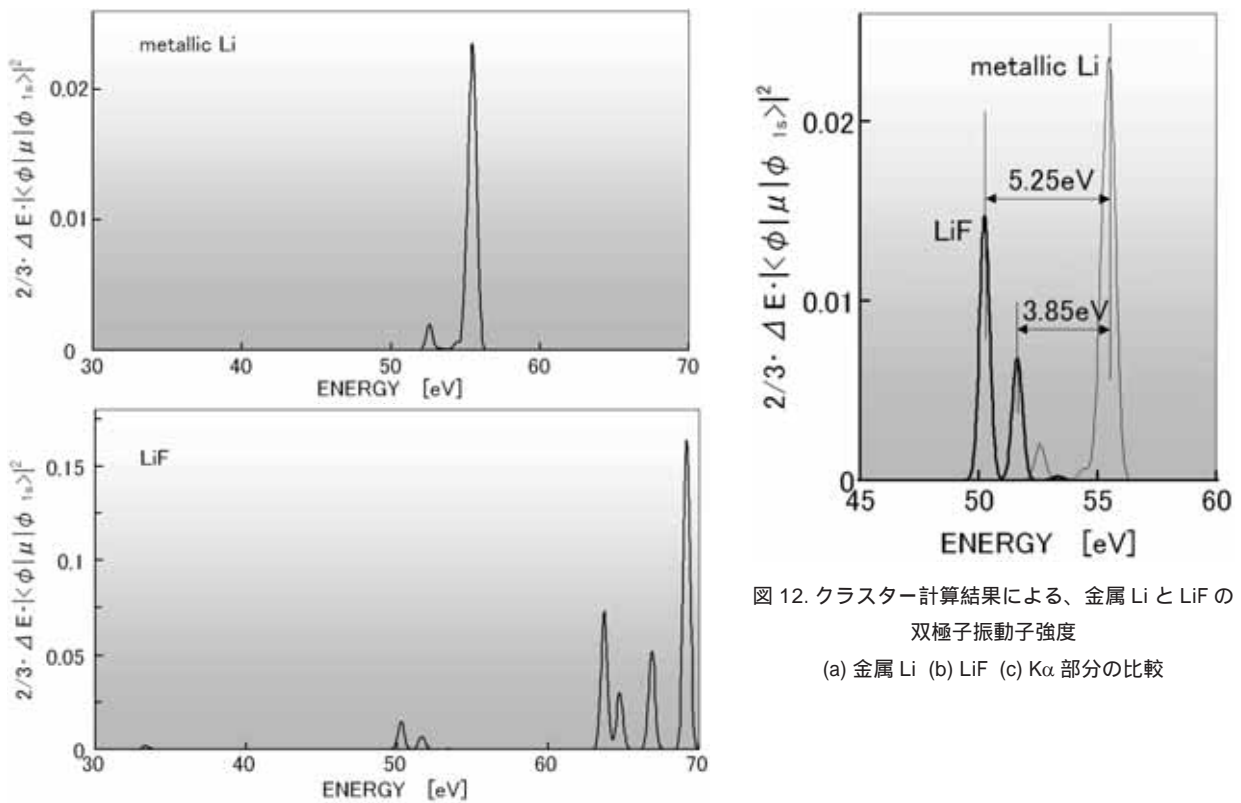


図 12. クラスタ計算結果による、金属 Li と LiF の
双極子振動子強度
(a) 金属 Li (b) LiF (c) Kα 部分の比較

また、図 11 に示されている LiF より得られた Kα ピークが金属 Li とわずか 0.25 eV 程度しか違わず（この程度の違いは、測定系の調整誤差範囲に含まれる）、また形状も金属 Li のそれとよく似ている事とこれらの検討結果をあわせると、この図 11 のピークは LiF 本来の状態には対応していないと結論できる。すなわち、LiF の測定で得られた Li Kα は、長時間の電子線照射により還元され金属状態となった Li から得られたピークであり、本来の LiF に相当するピークはほとんど検出されていないと推定できる。

一方、金属 Li 及び LiF のそれぞれのクラスタモデルに於いて、Kα の放出による軌道緩和を考慮した（モデルの中心原子において、遷移状態法により価電子帯と 1s の間での空孔遷移を取り込んだ）計算により求めた価電子帯の Li 2p 電子が示す中心原子（X線放出原子）上の状態密度を、基底状態（空孔を仮定しない）での計算結果と併せて図 13 に示す。(a) が金属、(b) が LiF である。絶縁体の場合にはクラスタ計算の結果において Fermi 準位の位置が推定できないので、LiF の計算結果は価電子帯のトップを 0 eV とし相対的なプロットを行っている。これらの結果から、LiF においても価電子帯の Li 2p の局所電子状態密度は金属とそれほど変わらない大きさで存在していることがわかる。したがって、図 12 の結果とあわせると、LiF においても式 (1) で与えられる双極子輻射による Kα の信号強度は理論的には 0 ではないと結論できる。これは、観測結果と全く対応していない。

一方、通常の電子線励起の条件であると、金属状態ではピークが観測できるのに酸化物では検出できない（あるいは大変困難である）という Li Kα と同様の性質は、Mg や Al の L_{2,3} でも観察される [2]。さらに、例えば金属 Al の L_{2,3} の形状は、ブリルアンゾーン内の自由電子の状態密度分布の形状と大変良く一致するという報告が、Ashcroft によるバンド計算結果から示されている [9]。これらの結果は、伝導電子が存在することで Al L_{2,3} の強度が格段に高くなること、言い換えれば伝導電子の有無が X 線強度の大小に大きく関与していることを示唆しているものと考えられる。

Li の様な超軽元素においては、内殻緩和過程が Auger 緩和過程でほぼ支配されていることが定説になっている。したがって Li や Be では、多くの場合 1s が励起されてもほとんど Auger 電子放出等による Auger 緩和過程で緩和されてしまい、双極子輻射緩和はほとんど生じないと見なすことが出来る。一方、金属 Al や金属 Mg の L_{2,3} を容易に検出できるのと同様、金属 Li においても伝導電子が存在するため、金属 Li で

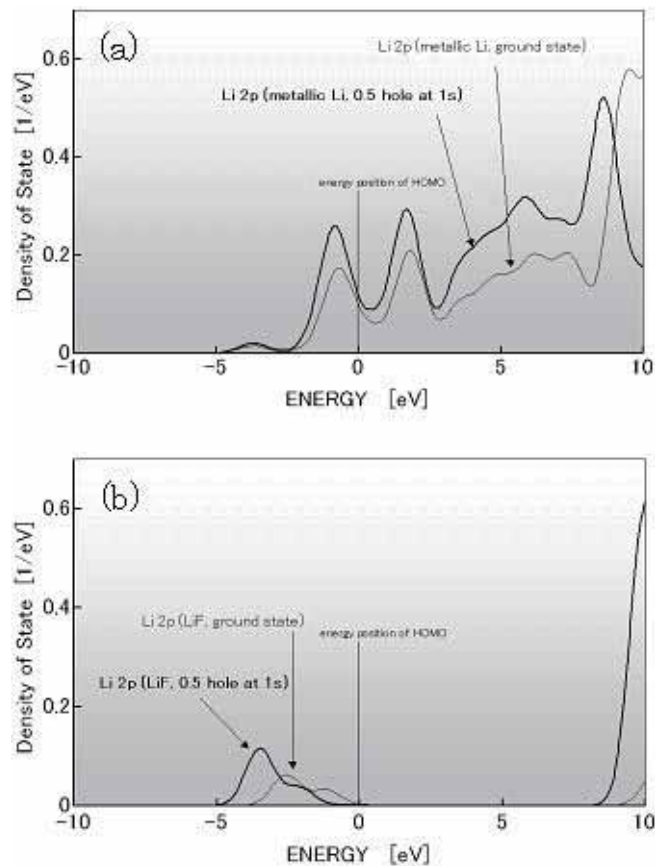


図 13. クラスター計算による $K\alpha$ 放出原子上の 2p の LDOS

(a) 金属 Li (b) LiF

は Li $K\alpha$ が比較的容易に測定できるのではないかと考えられる。言い換えれば、軽元素の内殻空孔に対する価電子帯の緩和過程では一般に Auger 緩和が支配的であるが、伝導電子は双極子輻射過程による緩和にも寄与する可能性が高いことを、以上の検討結果は示唆していると考えられる。

伝導電子が双極子輻射緩和を生じやすい理由については、クラスター計算では扱うことが出来ず、さらに別の検討が必要と思われる。

参考文献

- [1] 木村隆, 福島整, 田沼繁夫, 田澤豊彦, 塚本一徳: 表面科学 27 40 (2006)
- [2] 荻原俊弥, 木村隆: 表面技術 59, 838 (2008)
- [3] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn. 45, 875 (1978)
- [4] S. Fukushima, T. Kimura, T. Ogiwara, K. Tsukamoto, T. Tazawa and S. Tanuma: Proceedings Microscopy and Microanalysis 2007, 1446CD (2007)
- [5] J. C. Slater: "Quantum Theory of Molecules and Solids" Vol.4 (McGraw-Hill, New York, 1974)
- [6] H. Adachi and K. Taniguchi: J. Phys. Soc. Jpn. 49, 1944 (1980)
- [7] E. T. Arakawa and M. W. Williams: Phys. Rev. Lett. 36, 333 (1976)
- [8] E. T. Arakawa and M. W. Williams: Phys. Rev. B. 8, 4075 (1973)
- [9] N. W. Ashcroft: "Soft X-ray Band Spectra and The Electronic Structure of Metals and Materials" D. J. Fabian ed. (Academic Press, London, 1968) p.249

3) 精密角度分解計測法の開発 – 反射型エネルギー損失分光法による真空紫外領域における Si および SiO₂ の光学定数の測定

電子分光法において物質の誘電応答に関する情報は定量的な解析に不可欠である。通常、誘電関数は光学的な方法で測定される。しかしながら、真空紫外領域から低エネルギー X 線領域では光源が限られるために、測定されている物質の数は少なく、大部分の物質では 20 – 50 eV の範囲のデータは欠けている。また、放射光による測定でも固体元素については古いものが多く、データの検証が是非とも必要である。そこで、我々は Si および SiO₂ の反射電子スペクトルの精密角度分解計測 (傾斜ホルダー - 試料回転法による) を行い、ファクターアナリシス (FA) 法により、エネルギー損失関数 $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$ (ELF) を決定する方法を提案した。さらに、得られた ELF から光学定数を求めた。

Si および SiO₂ 試料において、2000、3000、4000、4500 eV の電子線入射角を一定に保ったまま、試料回転により電子の脱出角度を 15 度から 75 度まで変化させ角度分解エネルギー損失スペクトルを計測し、QUASES-XS-REELS により、 $\lambda K(\Delta E)$ を取得した。これを FA を用いて解析した。その結果、2 つの試料とも因子数は 2 つで十分であり、それらの抽象解 (AF) がえられた。これらの AF から軸回転によりバルク成分に相当するスペクトルを得た。このときに Si では主要なエネルギー損失ピークは 1 つであり、ピークの低エネルギー側はローレンツ関数的な形状をしていると仮定した。一方、SiO₂ においては、広いバンドギャップをもっているため、これに相当するエネルギー損失関数がゼロになるという条件下でターゲット変換を行い、バルク由来のスペクトルを得た。このスペクトルから Kramers-Kronig 法により、光学定数 n, k を決定した。このときに、広いエネルギー範囲にわたる n, k が必要となるので、50 eV 以上 (SiO₂ は 90 eV 以上) は Henke ら [1] により測定された X 線についての原子散乱因子から計算した値を使用した。結果を図 14、15 に示す。図中の赤点が本研究の結果、黒点は 実測値 [2] である。Si では 10 eV 以上では両者はよく一致している。SiO₂ ではすべてのエネルギー範囲で両者はよく一致した。

本方法は 50 eV 以下の物質の光学定数を簡便に計測する手段を与えるものであり、幅広い材料に適用可能である。

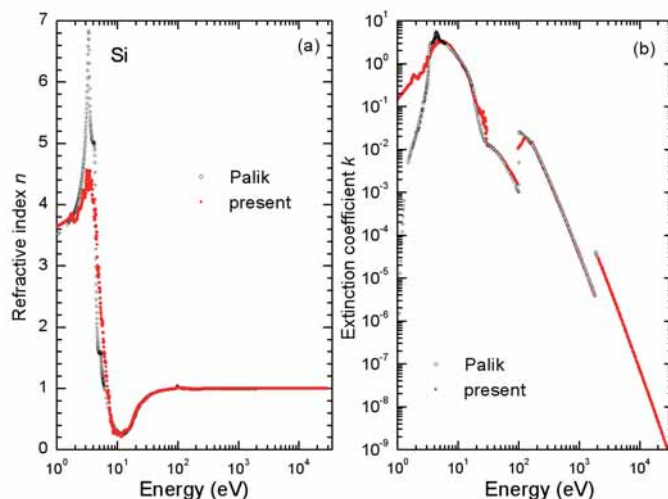


図 14. Si における計測した光学定数のエネルギー依存性。赤は本研究の値、白丸は文献値 [2] である。(a) refractive index n (b) extinction coefficient k

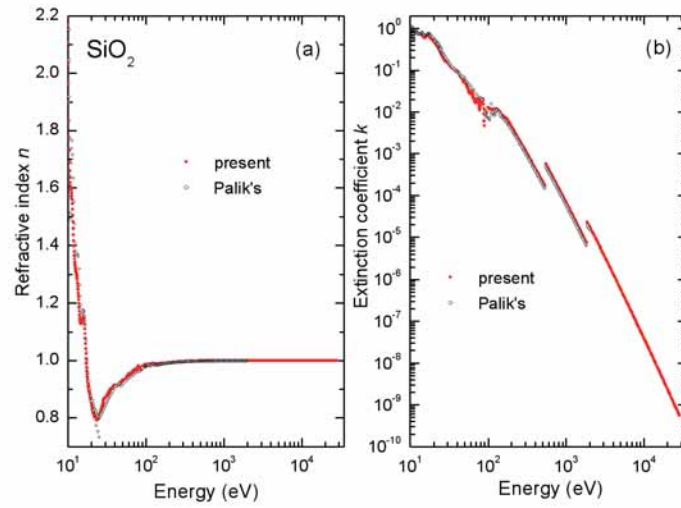


図 15. SiO₂ における計測した光学定数のエネルギー依存性．赤は本研究の値．白丸は文献値 [2] である． (a) refractive index n (b) extinction coefficient k

参考文献

[1] Henke BL, Gullikson EM, Davis JC. At. Data Nucl. Data Tables 1993; 54: 181.

[2] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Orlando, Florida, 1985