

3. 2 先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

サブテームリーダー: 吉川 英樹

3. 2. 1 背景

機能性ナノ複合材料の新規開発および機能発現機構の解明にとって、電子、イオン、光、X線などの量子ビームをプローブとする表面・界面のキャラクタリゼーションは、必要不可欠となっている。キャラクタリゼーションの第一歩は、試料のマクロスケールからナノスケールに至る異なる空間スケールにおいて元素の存在量、化学状態、モルフォロジーを分析することであるが、現実の分析・計測はその理想とはかけ離れたものである。例えば、mm オーダーのサイズの実用材料をナノメートルオーダーの空間分解能で3次元分析する実用的な単一の手法は存在しない。そのため現実的なアプローチとして異なる複数の計測手法によるデータをつなぎ合わせてキャラクタリゼーションを行うことが要求されるが、それを実現するためには個々の計測手法で観察している物理化学量の種類や計測精度および観察深さなどの主要な計測情報を十分かつ正確に把握していることが前提となる。しかしながらこの前提が成立することは稀で、空間スケールごとに構造が変化する実用材料では、多くの場合そのキャラクタリゼーションは材料解析者の数値化されていない経験に頼っているのが実情である。これがキャラクタリゼーションの生産性の低さを招き、結果として材料開発の律速段階になっている。また次世代の光電子デバイスに要求される素子サイズ、周波数特性は、固体中の電子の典型的な散乱長および散乱時間に迫っており、さらなる微小化・高速化を実現するためには、電子の集団運動及びこれと相互作用する格子振動の超高速過程を空間分解観測できる手法を確立することが急務である。これら空間スケールおよび時間スケールにおける新しい材料解析技術の登場が求められている。

3. 2. 2 目的

上記の背景のもと表面・界面のキャラクタリゼーションにとっての新たな方法論として、「新規な先端表層計測技術の開発および複数の表層計測技術による解析の統合」を提唱し、その実現を目的とする。具体的には、X線を含む光子、電子、イオンをプローブとする先端的な表層3次元計測技術と表面過渡現象を追跡可能とするフェムト秒顕微鏡技術の開発・高度化を行う。過渡現象の追跡システムについては、パルス幅の異なるレーザーを光源とする時間分解分光測定装置を構築し、ナノ材料物質からの微小な信号検出を可能にする高い検出感度、電子励起の起こる10 fs以下から輸送・拡散過程の起こるミリ秒までの広い時間スケールをカバーする時間分解能を達成する。この高感度時間分解分光法を空間分解測定と組み合わせることにより、ナノ物質中の電子格子ダイナミクスの全体像を包括的に観測することのできる時間空間分解計測基板技術の確立をめざす。電子やX線をプローブとする計測システムについては、硬X線光電子分光などの先進計測機器の開発と共に解析情報を定量的に評価するためのシミュレータを開発する。そのために電子輸送のシミュレーションに必要となる非弾性平均自由行程などの基礎物理量の整備・精密化によって表層計測の基盤要素技術（高分解能化、高速化）を確立する。

3. 2. 3 計画

表層に敏感なX線、電子、イオンをプローブとする先端表層3次元計測技術と表面過渡現象を追跡可能とする光子を用いる顕微超高速分光計測技術の開発・高度化を図る。超高速分光計測技術については、時間分解吸収・反射分光測定において、異なるバンドギャップエネルギーを持つ多様な物質に対応するために紫外パルス光源を開発する。これを用いて、固体表面界面での電子注入や格子振動の特徴的時間である10fs以下から、輸送や拡散過程の特徴的時間であるマイクロ秒までの広範囲な時間範囲を、ナノ物質からの微小な信号検出を可能にする高感度・ミクロン単位の空間分解で計測する技術の確立をめざす。電子やX線をプローブとする計測システムについては、20~30 nmの深さ領域を断層的に非破壊の化学状態分析ができる硬X線光電子分光技術など先進の表層領域計測・解析法を開発する。これらの解析法を支える電子輸送シミュレータの開発を目指して、非弾性平均自由行程や平均脱出深さなどのシミュレータ構築に必須の基礎物理量について精密導出法の開発を行う。さらに、精密導出法の開発に留まらず、それによって得られた結果を高速に近似する一般式の検討も合わせて行うことで、ハイスループットかつ定量性に優れた表層領域計測・解析法を実現する。

3. 2. 4 成果

(1) 電子分光法による表面化学分析技術に関する成果

① 広いエネルギー範囲にわたる電子の非弾性平均自由行程のデータベースの開発

XPSやAES,TEM等による固体表面・界面評価で重要な観察深さに直結するパラメータである電子の非弾性平均自由行程(IMFP)のデータ

ベースを拡張し、50 eVから200 keVまでの41固体元素におけるIMFPのデータベースおよびその一般式を開発した[1]。元素の誘電関数から相対論的Full Penn Algorithm (FPA)により、41元素の固体(Li, Be, graphite, diamond, glassy C, Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Gd, Tb, Dy, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Bi)についてIMFPを計算した。計算したIMFPは相対論的Betheの式で近似することができた。このときのRMS誤差は0.68%であった。また、我々が開発したIMFPの一般式TPP-2Mを相対論的に拡張

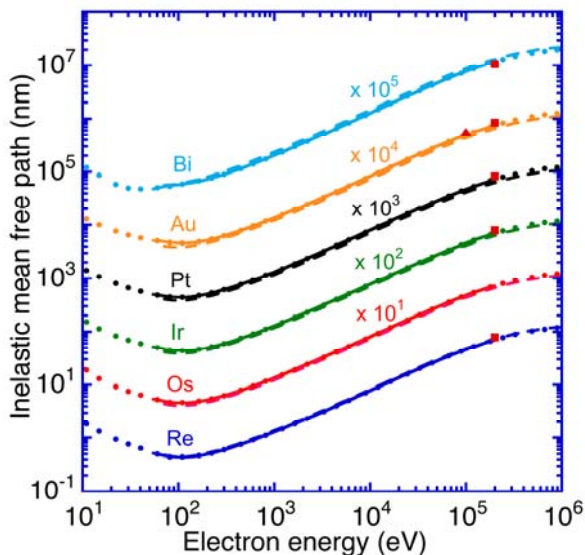


図1 Re, Os, Ir, Pt, Au, Biにおける計算した非弾性平均自由行程のエネルギー依存性。●は各元素の誘電関数から計算した値、実線は拡張した相対論的Betheの式によるフィッティングの結果、鎖線は相対論的TPP-2Mの値、■と▲はTEMによる実測値[1]。

した。この式と個々に計算した IMFP との差異は 50 eV - 200 keV の範囲において、11.9%であった。この値は同様の元素で 50 eV - 30 keV のエネルギー範囲で比較した結果と同様であった。図 1 に計算結果の一部を相対論的 TPP-2M 式の値と共に示す。図 1 中の●が個々の物質の誘電関数から計算した IMFP, 実線が相対論的な拡張した Bethe の式によるフィッティング結果, 鎖線が相対論的 TPP-2M 式の結果である。このように TPP-2M 式は実用的に十分な正確さを有する。また, 図中には TEM による実測値(100 keV, 200 keV)も示した。このように我々の計算値は高エネルギー領域においても実測値に良く一致している。実測値と計算値との差異は 100 keV においては RMS =18.5% (11 元素), 200 keV においては RMS=11.2% (32 元素) であった。100 keV 及び 200 keV における相対論的 TPP-2M と実測値の差異はそれぞれ, 18.5%(32 元素), 16.9%(32 元素) であった。したがって, この式は 200 keV まで十分に IMFP の推定に用いることができることが明らかになった。

② 低エネルギー領域における電子の非弾性平均自由行程の計算法の開発

低エネルギー領域 (200 eV 以下)における IMFP 値の計算方法や計測法で確立されたものは無く, 混乱している状況にある。その中で, 前節に用いた FPA で使われている Lindhard 関数の拡張として Mermin の誘電関数を使った IMFP の計算方法が知られている。本研究では, この誘電関数を実測した光学的エネルギー損失関数(Energy Loss Function: ELF)を用いてより正確に IMFP を計算する拡張 Mermin 法を提案した。この手法では, 実測した光学的 ELF を Drude 関数として近似する際に, 半無限個の Drude 関数を用い, かつ負の寄与を許容することにより, 光学的 ELF の微細構造に至るまでほぼ完全なフィッティングを可能にした。ただし, 負の寄与については, その物理的意味のさらなる検討が必要である。この提案した方法により 77 個の Drude 関数(そのうち 37 個が負の寄与を持つ) を用いて Cu の光学的

な ELF にカーブフィットを行い, このフィッティングパラメータを用いて, Cu の IMFP を 1 eV から 10 keV の範囲で計算した。これらの値は 50 eV 以上では弾性散乱分光法によって計測された値と良く一致した。また, 50 - 100 eV の範囲では X線吸収微細構造(XAFS)によって推定された値と良い一致を示した (図 2 参照) [2]。従来法である FPA を使った結果と比較すると, 300 eV 以上では FPA による計算値と一致し, 200 eV 以下では FPA によ

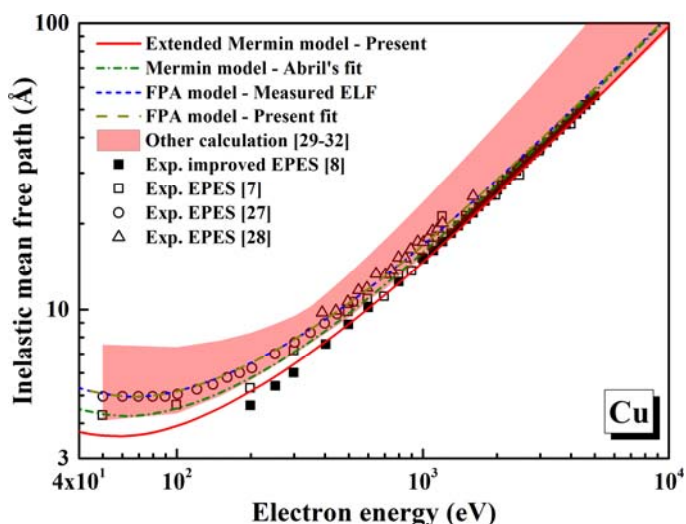


図 2 電子のエネルギーに対する Cu の非弾性平均自由行程。従来のアルゴリズムを使った理論的予測 (赤い帯) と新開発のアルゴリズムを使った理論的予測 (赤色の実線) と正確さが向上した実験データ (■) [2]。

る値よりも明確に低い値を示した。この方法により光学的 ELF が知られている全ての物質について精密な IMFP の計算が可能となった。この成果は、低速電子を使った計測法の観察深さを精密に評価することに直結するため実用的な意義が大きくプレス発表（日刊工業新聞社 2014 年 9 月 24 日版等）を行った。なお、100 eV 以下における IMFP の計算値の正確性についてはさらなる研究が必要である。

③ 角度分解反射型エネルギー損失分光スペクトルからのエネルギー損失関数の導出

前節にあるように、本研究によって物質のエネルギー損失関数(ELF)から IMFP を求める計算精度が大きく向上した。ただし、この計算を行うには全エネルギー領域で ELF の値が既知である必要があるが、光学測定では真空紫外領域のエネルギーで ELF を求めることは放射光の利用が必要になるため、ELF の既存のデータベースにはしばしば真空紫外領域でデータに欠損がある。そして ELF のデータに欠損があると IMFP の計算が不正確となってしまう。そこで、本研究で大型の放射光施設を使った光学測定とは異なり、実験室規模の装置で全エネルギー領域の ELF を効率的に求める方法を開発した。それが、角度分解の反射型エネルギー損失分光スペクトル(Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy: REELS)に因子分析を施して ELF を求める方法である。本手法開発は、前の中期計画でスタートし、この第 3 期中期計画で因子分析を使った REELS スペクトルのデータ解析法として完成させた[3]。

電子線をプローブとする REELS 法は、実験室規模の装置で迅速に計測できる長所がある反面、物質における電子線のバルク励起と表面励起の両方の寄与が REELS スペクトル中に共存しているため、ELF を求めるためにはバルク励起の寄与だけをスペクトルから分離する作業が必要となる。この分離作業を行うにあたり、従来は表面汚染や表面変質が全く無い理想表面を持つ試料を仮定し理論式に基づいて分離作業を行っていたため[4]、理想的な表面が得やすい限られた物質（単一元素の物質やイオンビームによるスパッタクリーニングで表面偏析が起こらない物質など）に計測対象が限られる問題があった。本研究で開発した手法は、理論式の助けを一切借りずに実験結果のスペクトル群だけから因子分析でバルク励起と表面励起の寄与を分離するため、理想表面を仮定する必要が無い。そのため対象物質を限る必要が無く、実用デバイスを構成する種々の物質の ELF を全エネルギー領域で求めることが可能となった。

④硬 X 線光電子分光に適応可能な平均脱出深さを算出するための一般式の提案

IMFP の値から実際の電子分光法の観察深さを定量的に算出するには、信号電子の物質内における非弾性散乱だけでなく弾性散乱まで考慮した電子の平均脱出深さ(Mean Escape Depth: MED)を求める必要がある。MED は、信号電子の物質内における多重散乱を記述する Monte Carlo simulation や輸送方程式の解として理論的に求めることが可能であるが、これらの解法には演算時間がかかるため、複雑な構造を持つナノ物質の電子分光スペクトルシミュレーターで利用するには適さない。そのためスペクトルシミュレーターでは、MED を算出する一般式を利用することが求められる。ただし、従来の MED 算出の一般式には、以下のような問題がある。

- (a) 最新の光電子分光技術である硬X線光電子分光法に適用されない
- (b) XPSの励起X線として非偏光X線だけを扱っており放射光のような偏光したX線が扱えない
- (c) 光電子発生時の非対称パラメーターが考慮されていない
- (d) 大きな検出角度の測定条件では不正確となる

そこで、上記(a)~(c)の問題を克服したMEDの新しい一般式を提案した[5]。(a)~(c)の問題を克服することで、放射光を利用した硬X線光電子分光法(HAard X-ray PhtoElectron Spectroscopy: HAXPES)への対応が可能となった。近年、SPring-8などの高輝度放射光施設における6~10 keVの高エネルギーX線を使ったHAXPESの登場により、20~30 nmにも達する深さ分析能力を生かし、深層に埋もれた界面に存在する元素の化学状態の非破壊解析が可能となってきた。HAXPESは、上記の特徴に加えて深い内殻準位からの光電子を検出することによって微量元素の化学状態解析も可能であることから、半導体デバイスや実用触媒など幅広い分野の研究に用いられるようになってきた。HAXPES領域を含む50 eV~10 keVの運動エネルギーを持つSi, Cu, Auの光電子についてのMEDの一般式をMonte Carloシミュレーションの結果を元にして決定した。このとき励起X線源の偏光特性は、放射光を想定した直線偏光とした。

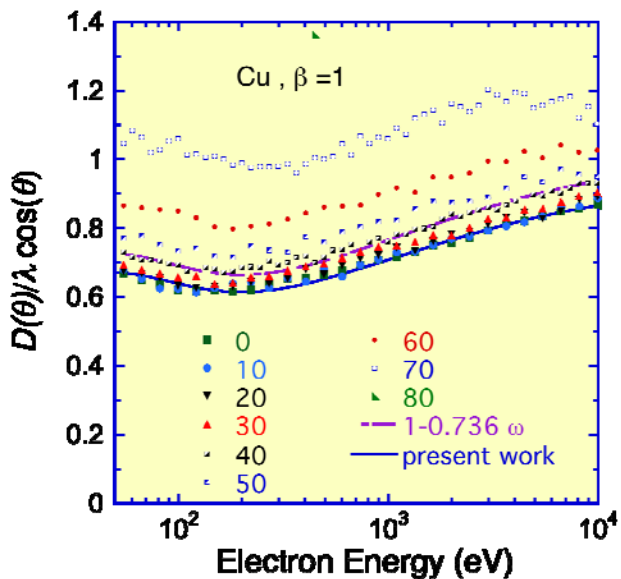


図3 Cu試料から発生した光電子についてMonte Carloシミュレーションによって求めたDを $\lambda \cos\theta$ で割った値を光電子エネルギーに対してプロットしたもの。検出角度は 0° から 80° 、 $\beta=1$ 。直線偏光X線の入射角は 85° 。弾性散乱効果と非対称性効果がなければY軸の $D/\lambda \cos\theta$ は1に等しくなる。[5]

$$MED = g(\beta) 0.981 (1 - 0.736\omega) \lambda \cos\theta \quad 0.6 > \omega > 0.02 \quad (1)$$

$$g(\beta) = 1.00 - 0.102\beta + 0.0577\beta^2 - 0.0133\beta^3$$

ここで、 β は非対称パラメーター、 λ は電子の非弾性平均自由行程、 ω は単一散乱アルベド、 θ は光電子の(試料法線から測った)検出角である。(1)式の項、 $(1 - 0.736\omega) \lambda \cos\theta$ は、Jablonski-Powellの式[6](非偏光X線励起の通常タイプのXPSにおけるMED)である。Cu、 $\beta=1$ の場合に、50 eV~10 keVの光電子についてMonte Carloシミュレーションで計算をしたMEDと(1)式によるMEDを比較したものが図3である。(1)式は検出角度が 30° 以下であれば、十分に正確なMEDを与えることが明らかとなった。

ただし、それ以上の検出角度では誤差を与える。20%の誤差を許容するとしても 40°が限界であり、さらに改良した式の開発が角度分解測定の実用分析では必要である。そのため最大 70°までの検出角度に対応可能な MED の一般式を検討中である。これにより(a)~(d)までの従来の MED の一般式が持つ全ての問題を克服した一般式を提案することができる。

⑤電子分光スペクトルシミュレーターの開発と有機 EL のバンド曲りの operando 計測への応用

電子分光のスペクトルのシミュレーターは、電子分光スペクトルの形状を理論的に予測し、実測スペクトルとの比較によって実試料のナノ構造を抽出する技術である。そのスペクトルシミュレーター内で用いる信号電子の観察深さの情報は、前節の技術で算出することが出来る。本研究で開発を進めた電子分光スペクトルシミュレーターの

成果を以下に示す[7,8]。図4は、キャプチャー画面の一例である。有機 EL 素子において、素子に電圧を印加した動作状態で硬 X線光電子分光の operando 計測をしたものである[7]。素子の構成としては、Al 電極を陰極とし、9,9-dioctylfluorene - bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenyldiamine (F8-PFB)の有機層の下に9,9-dioctylfluorene - N-(4-(2-butyl)-phenyl)diphenylamine (F8-TFB)の有機層を配置す

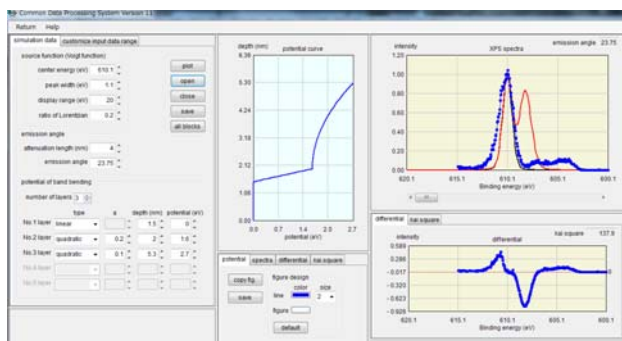


図4 物質内のバンド曲りに対応して光電子スペクトルの形状が変化する様子をシミュレートした際の画面のキャプチャー画像

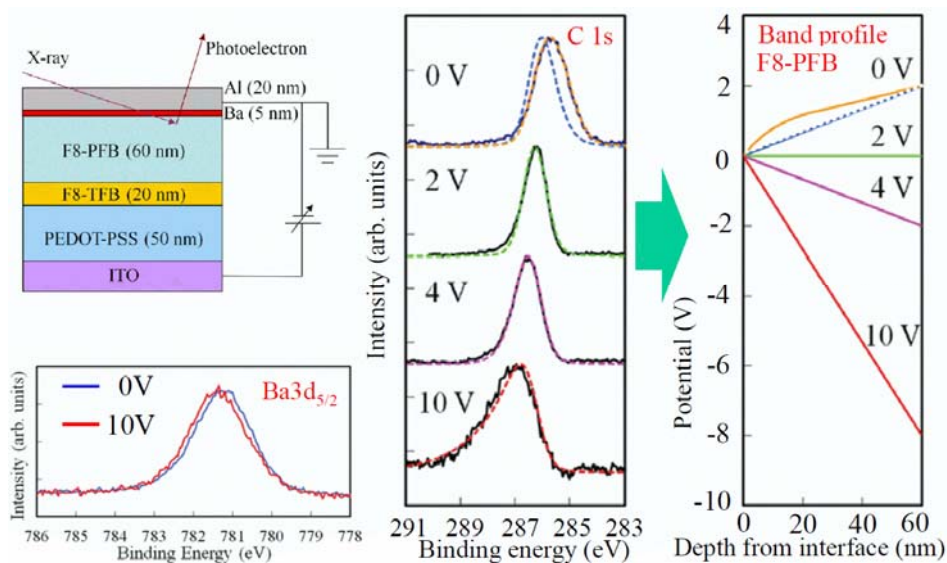


図5 有機 EL 素子の電圧印加した動作条件下での硬 X線光電子分光測定の結果。X線のエネルギーは 5953.3 eV。Ba3d スペクトルならびに F8-PFB 層からの C1s スペクトル。C1s スペクトル形状から求めた F8-PFB 層内の各印加電圧下でのバンドの深さ分布[7]。

る形態となっている。電子注入を促進するために Al 陰極と F8-PFB 有機層の間に Ba (厚さ 5 nm) を挿入している。図 5 にあるように Ba の光電子ピークは電圧印加で僅かに変化しているため、Ba 層は部分的に非金属化していると言える。シミュレーターによる C1s ピークの形状の解析によって求めた F8-PFB 層のバンドの深さ分布を図 5 の右端に示している。ゼロ電圧の状態で 2 V の built-in ポテンシャルが存在していることが分かる。この時に F8-PFB 層のポテンシャルは深さ方向に直線ではなく、曲がっている。これは陰極と F8-PFB 層の界面近くにキャリアが蓄積しているためである。一方、電圧を印加するとバンドの深さ分布は直線になっており、キャリアの蓄積は消失している。従ってゼロ電圧の状態で界面付近のキャリアのトラップ強度は弱く、有機 EL 素子として良好な界面が形成されていることが結論付けられる。以上のように光電子ピークの形状を定量的にシミュレートすることにより物質内のバンドの深さ分布を定量的かつ非破壊で計測でき、しかもデバイスの動作条件を変化させた operando 計測も可能であることを実証した。なお、本シミュレータは、表面分析研究会が提供する XPS データ解析ソフトウェア COMPRO [9]のエンジンに組み込まれている。

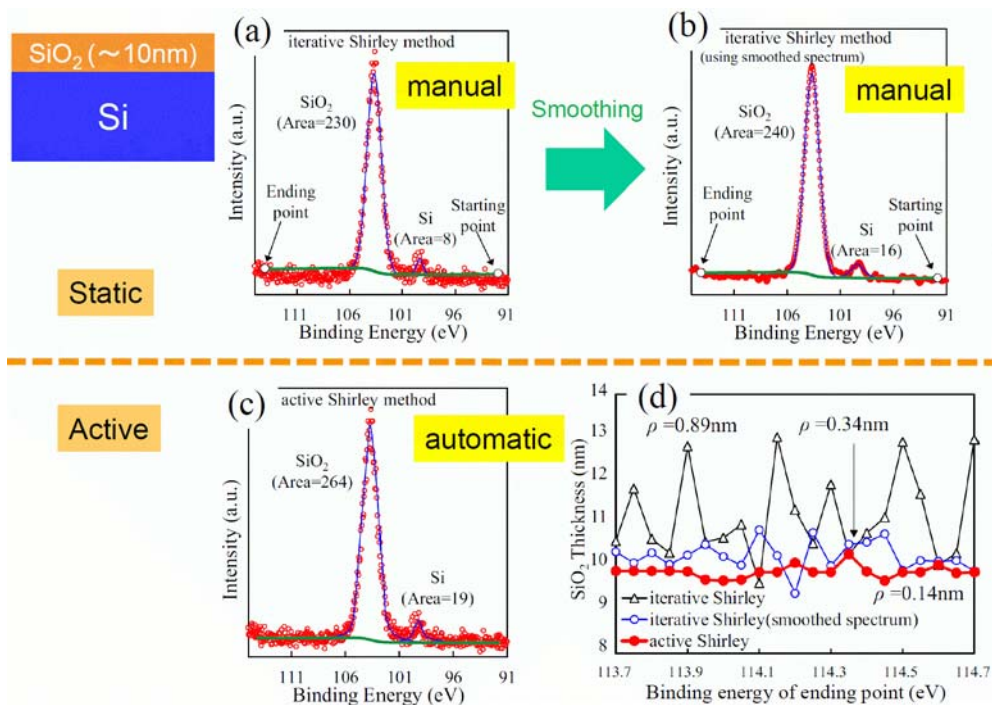


図 6 Si 基板上の SiO₂ 膜 (約 10 nm 厚) の XPS Si_{2p} スペクトルに対するバックグラウンドならびにピークの評価結果。(a) iterative Shirley 法でバックグラウンドを除去した後にピーク分離をした結果。(b) スペクトルに平滑化処理を行った後に iterative Shirley 法でバックグラウンドを除去しピーク分離をした結果。(c) active Shirley 法でバックグラウンドとピークを同時に求めた結果。(d) スペクトルを処理するエネルギー範囲の終点を変えて(a)~(c)の 3 種の方法でバックグラウンドを除去しピークを求め SiO₂ 膜の厚さを評価したもの。終点の違いで推定膜厚の値がばらついている。active Shirley 法に対して iterative Shirley 法は static な処理法である [10]。

⑥光電子分光スペクトルのバックグラウンドとピークの自動分離技術とソフトウェアとしての実装

前節の電子分光スペクトルシミュレーターは、現段階では XPS スペクトルを形成する原因となっている物理モデル（前節ではバンドの深さ分布）のパラメータを手動で調整する必要がある。そのため解析のスループットが低いという課題が存在する。この課題の解決には、XPS スペクトルの解析や物理モデルの最適化を自動化する必要がある。良く知られているように XPS では信号電子の物質内における非弾性散乱によってバックグラウンドを生じる。本研究では、ハイスループットな XPS データ解析を目的としてバックグラウンド除去およびピーク分離を全て自動化する Active Shirley 法を検討した。図 6 は、Si 基板上的 SiO₂ 膜（約 10 nm 厚）の XPS Si 2p スペクトルに対して (a) iterative Shirley 法、(b) スペクトル平滑化処理後の iterative Shirley 法、(c) active Shirley 法の 3 種の方法でバックグラウンドを評価しピーク分離した結果である[10]。図 6(a)(b)の iterative Shirley 法では、バックグラウンドを除去する際のエネルギー範囲の両端点を手動で決めるが、その端点の選択が変わると図 6(d)の黒線と青線に示すように、バックグラウンドとピークの評価結果が変化して SiO₂ 膜の推定膜厚が大きく変化する。一方、図 6(c)の active Shirley 法では、端点の初期値を与えるもののバックグラウンドとピークが最適値になるように端点の強度も自動調整されるため、図 6(d)の赤線にあるように端点の初期値にあまり依存せずに SiO₂ 膜の膜厚を安定して求めることができる。そのときの推定膜厚の標準偏

表 1 Si 基板上的 SiO₂ 膜（約 10 nm 厚）の XPS Si2p スペクトルを iterative Shirley 法、平滑化処理後の iterative Shirley 法、active Shirley 法でバックグラウンドとピークを求め SiO₂ 膜の膜厚を推定した結果とそのときの標準偏差[10]。

手法	SiO ₂ 層の推定膜厚 (nm)	推定膜厚の標準偏差 (nm)
Iterative Shirley 法	11.0	0.89
Smoothing + Iterative Shirley 法	10.1	0.34
Active Shirley 法	9.71	0.14

差をまとめたものが表 1 である。active Shirley 法による結果が、最も小さな標準偏差を与えている。active Shirley 法は、安定した解が得られるだけでなく、自動処理ゆえの高速解析を実現していることも重要である。

⑦実験室型の硬 X 線光電子分光装置の開発

硬 X 線光電子分光法は、SPring-8 に代表される高輝度な第 3 世代放射光施設において実用化されている。しかしながら放射光施設の利用はマシンタイムが非常に限られているため、材料開発のスピードアップを推進するためには実験室型の硬 X 線光電子分光の登場が必要となる。そこで本研究では

図 7 に示す Cr K α 集束光源および高軌道直径・広取込立体角静電半球アナライザーを装備した硬 X

線光電子分光装置を開発し、実験室において表面深部（数 10 nm）における非破壊の化学状態分析を可能とした。

開発に着手した段階で実験室型の硬 X 線光電子分光装置は世界に 2 台あったが、電池材料分析に特化したものは本装置が初めてである。また、1. 特別な治具を作製して X 線の集束点、検出器の分析点、試料ステージの座標を容易に一致させる、2. X 線の集束点と重なるように高強度な電子銃を集光させるといった独自の工夫によって、納入後 2 ヶ月程度で最初のスペクトル取得に成功した。

図 8 は実験室型硬 X 線光電子分光装置によって取得された金箔のスペクトルである。Au 4f 領域は、

Al K α (1487 eV) を入射光とした通常型の X 線光電

子分光装置によっても標準的に測定される内殻準位であり、Au 4f_{5/2} および Au 4f_{7/2} に帰属される二つのピークが観察された。放出光電子の運動エネルギー (E_{kin}) は、 $E_{kin} = h\nu - E_B - \phi$ の式の通り、入射

光エネルギー ($h\nu$) から電子の試料中の結合エネルギー (E_B) と試料の仕事関数 (ϕ) を減じた値とな

る。このため、本装置における Au 4f ピークは、通常型の X 線光電子分光装置と比べて ($E_{kin} = 1400$ eV 付近)、より高い運動エネルギー ($E_{kin} = 5325$ eV 付近) を持つ電子として観察されている。したがって、これらのピークには、通常型の装置より深部からの情報が含まれているものと考えられる。実際、Ar イオンエッチングと通常型 X 線光電子分光を組み合わせた破壊分析と比較・検討を行った結果、本装置では表面深部の組成・酸化状態を非破壊的に分析できるということが実証された。硬 X 線光電子分光のもう一つの特徴として、通常型の X 線光電子分光装置では励起できない、より内殻光電子の分析が挙げられる。図 8 に示す通り、Au 3d_{5/2} ピークが観察されていることより、当初の設計・想定通りの性能が得られていることが確認された。

子分光装置によっても標準的に測定される内殻準位であり、Au 4f_{5/2} および Au 4f_{7/2} に帰属される二つのピークが観察された。放出光電子の運動エネルギー (E_{kin}) は、 $E_{kin} = h\nu - E_B - \phi$ の式の通り、入射光エネルギー ($h\nu$) から電子の試料中の結合エネルギー (E_B) と試料の仕事関数 (ϕ) を減じた値となる。このため、本装置における Au 4f ピークは、通常型の X 線光電子分光装置と比べて ($E_{kin} = 1400$ eV 付近)、より高い運動エネルギー ($E_{kin} = 5325$ eV 付近) を持つ電子として観察されている。したがって、これらのピークには、通常型の装置より深部からの情報が含まれているものと考えられる。実際、Ar イオンエッチングと通常型 X 線光電子分光を組み合わせた破壊分析と比較・検討を行った結果、本装置では表面深部の組成・酸化状態を非破壊的に分析できるということが実証された。硬 X 線光電子分光のもう一つの特徴として、通常型の X 線光電子分光装置では励起できない、より内殻光電子の分析が挙げられる。図 8 に示す通り、Au 3d_{5/2} ピークが観察されていることより、当初の設計・想定通りの性能が得られていることが確認された。



NIMS 蓄電池基盤プラットフォーム
NIMS Battery Research Platform <http://www.nims.go.jp/brp/nims/>

図 7 Cr K α 集束光源を装備した実験室型硬

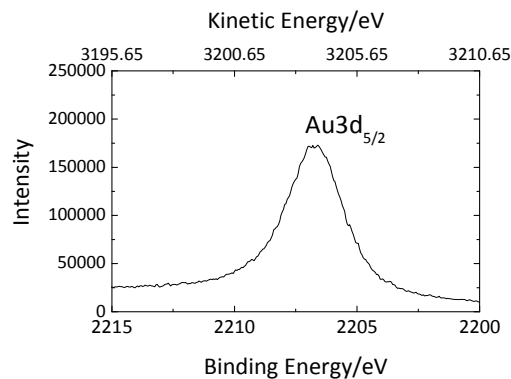


図 8 Cr K α 集束光源を装備した実験室型硬 X 線光電子分光装置によって取得された参

参考文献

[1] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 47, 871 (2015).
 [2] B. Da, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, Z. J. Ding, S. Tanuma, Phys. Rev. Lett., 113, 063201 (2014).
 [3] H. Jin, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, H. Iwai, M. Arai, S. Tanuma S. Tougaard, Surf. Interf. Anal. 45, 985

(2013).

[4] B. Da, Y. Sun, S. F. Mao, Z. M. Zhang, H. Jin, H. Yoshikawa, S. Tanuma, Z. J. Ding, J. Appl. Phys. 113, 214303 (2013).

[5] S. Tanuma, H. Yoshikawa, H. Shinotsuka, R. Ueda, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 190, 127 (2013).

[6] A. Jablonski, C.J. Powell, J. Vac. Sci. Technol. A 27, 253 (2009).

[7] J. Ikeuchi, H. Hamamatsu, T. Miyamoto, S. Tanaka, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, and S. Ueda, J. Appl. Phys. 118, 085308 (2015).

[8] M. Imura, S. Tsuda, T. Nagata, H. Takeda, M. Y. Liao, A. L. Yang, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Koide, K. Kobayashi, T. Yamaguchi, M. Kaneko, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki, and Y. Nanishi, Appl. Phys. Lett. 103, 162110 (2013).

[9] COMPRO は <http://www.sasj.jp/COMPRO/>にて公開されている

[10] R. Matsumoto, Y. Nishizawa, N. Kataoka, H. Tanaka, H. Yoshikawa, S. Tanuma, K. Yoshihara, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 207, 55 (2016).



図 9 ニュースバル放射光ビームライン BL07A 最下流に置かれた超軟 X 線分光実験装置

(2) X線分光技術に関する成果

① 放射光ビームラインにおける超軟 X 線分光装置の試作

本サブグループにより電子線励起の超軟 X 線分析装置の試作が行われ、試料の化学状態分析が超軟 X 線のスペクトル計測で可能であることが示された。ただし、電子線励起は試料の帯電を引き起こすために絶縁物の測定が困難であること、励起効率を高めるためにビーム電流量を増やさざるを得ず、これが試料ダメージの原因となる場合が多いことなどの課題も見いだされた。従って、よりマイルドな励起法である X 線励起の可能性を検討する必要がある、平成 24 年度末より兵庫県立大との放射光励起による超軟 X 線蛍光分光装置の共同研究を開始した。

図 9 に示す実験装置の主な仕様は以下の通りである。

- 分光環境は高真空領域 (10^{-5} Pa 台)で行う。そのため、超高真空仕様のビームラインとの接続部に差動排気系を設ける。
- 超軟 X 線分光器は、分光器の光軸がビームラインの仮想光軸に対して垂直になるように設置する。作動距離はポリキャピラリの取り込み側焦点距離 (19 mm) 固定とする。
- 試料室の上流側に高エネルギー成分除去 (ハイカット) 用の Cr コートミラー (カットオフエネルギー : 500 eV) を設置する。

項目 a.は、超軟 X 線分光器が基本的に高真空領域で動作することによる。項目 b.は、励起光の散乱

を最も低減できる空間配置として採用されたものである。項目 c は、分光器の検出器が CCD であることから、検出器にエネルギー分析能を持たせることができないため、高次線の妨害が実用上の障害になっていることによる。ハイカットミラーの設置により、500 eV 以上の励起光の強度を抑えられることから、酸素 (K 吸収端が 530eV 付近) 等の高次線を軽減することが期待できる。また、このミラーを用いることで、試料上において励起ビームの水平位置の調整を行うこともできる (垂直方向は、初段分光器の第二多層膜の微調で対応)。以上により 50~150 eV 領域での X 線励起の蛍光 X 線スペクトルの取得が可能となった。

②放射光励起による高分解能蛍光 X 線分析

高分解能の Coherent X-ray Scattering (HRCXS) は内殻準位に対する化学状態の影響を直接反映したスペクトル変化をすることから、この変化の起因を解析することは、化学状態が及ぼす内殻準位変化について各種電子分光法と共通の基礎を確立することに相当する。本計画期間内では主に Al, Mg, S [1,2], Ca, Ti [3,4], Fe, Mn, Ba [5] の HRCXS を扱ったが、中でも S は企業からの要求に応じた解析ニーズが高かった。一方学術的には、吸収端前後の励起エネルギーの違いによるスペクトル変化に興味深い現象を見いだすことができた。

一般に Fe は実用的にも重要な元素であり、様々な物質中のその酸化状態を主とした化学状態分析のニーズも高い。ここでは、励起エネルギーを Fe K 吸収端近傍で様々に変化させた場合の Fe $K\alpha_{1,2}$ HRCXS の振る舞いについて観測した結果を示す。測定は、SPring-8 BL46XU で行われた。放射光により励起された試料からの特性 X 線は、高分解能二結晶分光装置 (株式会社リガク製, System 3580EKI) を用いて測定された。エネルギー校正および測定時のドリフト補正用の試料には、金属鉄を用いた。また酸化状態の標準物質としては、2 価の鉄に対しては FeTiO₃、3 価の鉄に対しては α -Fe₂O₃ を用いた。また、2 価と 3 価が共存している状態に対しては

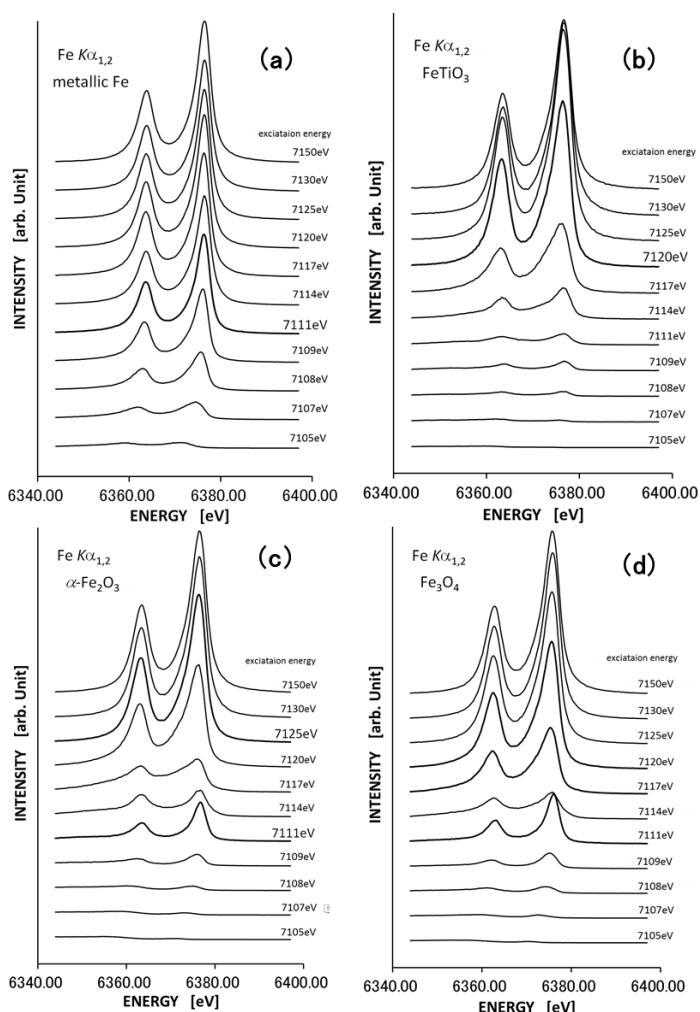


図 10 励起エネルギーを Fe K 吸収端近傍で様々に変化させた場合の Fe $K\alpha_{1,2}$ スペクトルの変化。

Fe₃O₄を用いた。FeTiO₃、α-Fe₂O₃およびFe₃O₄は粉末試料で、岡山大学工学部・藤井康生教授により合成されたものである。

図 10 (a)~(d)は、状態標準試料に対して、励起エネルギーを Fe K 吸収端近傍で様々に変化させた場合の、Fe Kα_{1,2}の形状変化をまとめたものである。この図を見ると、励起エネルギーが金属鉄で約 7111 eV、FeTiO₃で約 7120 eV、α-Fe₂O₃で約 7125 eV より低くなるとピーク形状が大きく変わり、高エネルギー側のスロープは鋭く低エネルギー側は緩いという形状が際立ってくるのが見て取れる。これは、それぞれの化学状態の鉄の吸収端がこれらのエネルギーの近傍に存在していて、それより低いエネルギーの入射光に対しては特性X線の発生は生じず、電子ラマン散乱が生じていることによる。

図 11 の右上段には、図 10 (d)に示されている Fe₃O₄のそれぞれの励起エネルギーに対するピーク形状に対して、同じ励起エネルギー条件で得られた FeTiO₃及び α-Fe₂O₃それぞれのスペクトル形状を状態標準として、非線形最小二乗法によるピーク分離解析を行って求めた 2 価と 3 価の相対存在比率を、励起エネルギーに対してプロットしたものを示す。また、図 11 の右下段には、図 10 のそれぞれのピークの最大強度の変化を励起エネルギーに対してプロットしたもので、それぞれの試料の鉄の K 吸収端スペクトルと対応したものを示す (吸収スペクトルではない)。あわせて、7111, 7117, 7120 eV 励起時の Fe₃O₄のスペクトルに対するピーク分離解析結果を左側に示しておく。これを見ると、2 価の鉄が最大強度を示すエネルギーより励起エネルギーが下がると、ピーク分離結果が示す 2 価の比率が増加し、Fe₃O₄のピークが極小値をとり始めたところ (励起エネルギーが約 7117 eV) で、ほぼ 2 価だけが

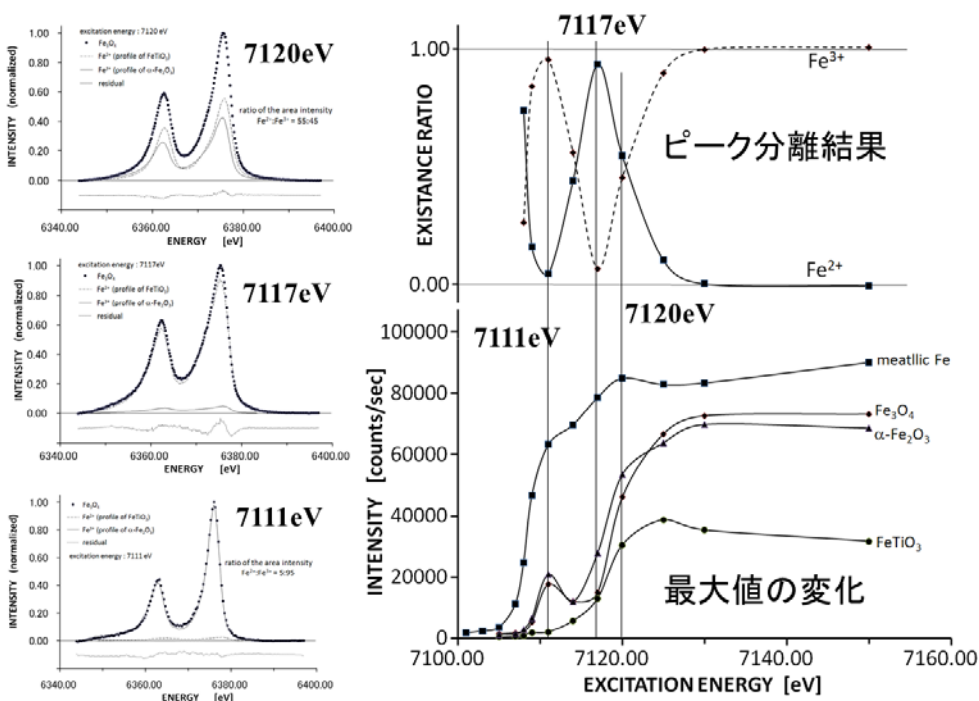


図 11 Fe₃O₄のそれぞれの励起エネルギーに対するピーク形状に対するピーク分離結果と、それぞれのスペクトルの最大強度の励起エネルギーに対する変化との対応。

見えていることがわかる。さらに励起エネルギーを下げていくと、再び3価の方が目立ち始め、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 のピーク強度が極大値を取ったところ（約 7111 eV）では、ほぼ3価しか見えていない状況となることがわかる。これらの図に示すとおり、励起エネルギーが 7111 eV 付近では、3 価の鉄にのみ、再び特性X線のピーク形状（例えば 7150 eV 励起による形状）と同じような形状（低エネルギー側にブロードにならずシャープな形状）が得られていることがわかる。これは、この励起条件で3 価の鉄だけが、RIXS (Resonance Inelastic X-ray Scattering)[6]を示しているためであると考えられる。同様にほぼ2 価の鉄のみが見られる 7117 eV 励起では、RIXS は観測されず電子ラマン散乱に特有のピーク形状のみが観測されている。この原因については、現在のところ明確な結論は得られていないが、7111 eV で RIXS が観測され 7117 eV で見られないのは、7117 eV では RIXS が使用するのに必要な緩和時間の長い空の価電子準位が存在していないためであることは明らかであり、局所価電子帯構造の違いからくるものである。しかし、なぜ観測されるスペクトル形状がどちらかの状態ではほぼ占められてしまうのかは、明確なモデルを得るに至っていない。

さらに、図 12 に RIXS のピーク形状と、十分高いエネルギー（7150 eV）で励起した特性X線の形状との比較を示す。例えば、*K* 吸収端より十分高いエネルギーで励起した場合、*K* 吸収端の励起のみならず、他の浅い準位の励起をも同時に引き起こしてしまう（多重イオン化）のプロセスをどうしても除去できないため、このプロセスの効果によりスペクトル線幅が多少増加してしまう。これに対し、RIXS では多重イオン化は生じないため、より線幅の狭いピークが観測されると予想されてきたが、この結果はそれを実験的に明確に示した初めての例と考えられる。以上の結果は、The 12th Asia Pacific Physics Conference (A4-1-O2, Makuhari, May 2013)にて発表された。

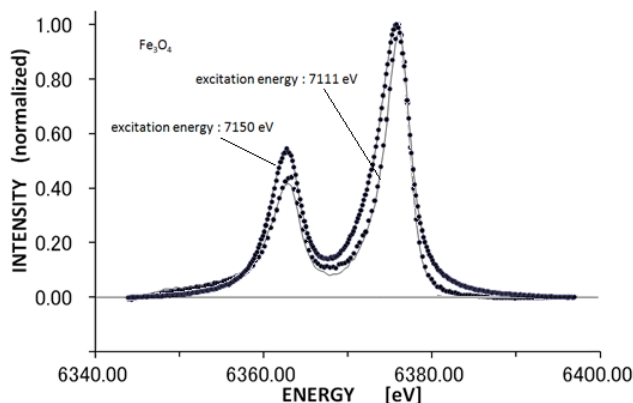


図 12 7150eV 励起（通常励起）と 7111 eV 励起 (RIXS)の Fe_3O_4 Fe $K\alpha_{1,2}$ の形状の比較。

参考文献

- [1] 杉山、高梨、伊藤、福島、バイオサイエンスとインダストリー 71 p.340-342 (2013)
- [2] T. Tanikawa, Y. Hashimoto, N. Yamaguchi, Y. Ito, S. Fukushima, K. Kanda, M. Uemura, T. Hasegawa, M. Takahashi, S. Yoshinaga, Geoderma 232–234, 609 (2014).
- [3] T. Fujii, H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito ,A.-M. Vlaicuc, S. Fukushima, J. Electron Spectr. and Relat. Phenom. 184 10 (2011).
- [4] K. Yoshii, Y. Yoneda, I. Jarrige, T. Fukuda, Y. Nishihata, C. Suzuki, Y. Ito, T. Terashima, S. Yoshikado, S.

Fukushima, J. Physic. Chem. of Solids 75, 339–343 (2014).

[5] K. Yoshii, I. Jarrige, D. Matsumura, Y. Nishihata, C. Suzuki, Y. Ito, T. Mukoyama, T. Tochio, H. Shinotsuka, S. Fukushima, J. Physic. Chem. of Solids 73, 1106 (2012).

[6] K. Yoshii, I. Jarrige, D. Matsumura, Y. Nishihata, C. Suzuki, Y. Ito, T. Mukoyama, T. Tochio, H. Shinotsuka, S. Fukushima, JJAP 50 09NE03-1-4 (2011).

(3) フェムト秒紫外光源の開発と半導体物性評価への適用

近紫外域の超短パルス光源を開発し、これを光源とした表面敏感な超高速高感度反射分光測定技術を開発した (図 13)。チタンサファイア発振器の中心波長 800 nm、パルス幅 10fs の近赤外パルス出力を、 β -BaB₂O₄ (BBO)非線形光学結晶を用いて倍波発生を行うことにより波長変換し、プリズムおよび負分散ミラーにより圧縮して中心波長 400 nm、パルス幅 10fs の近紫外フェムト秒パルス光を得た。ポンプおよびプローブ光をレンズまたは凹面ミラーを用いて試料上の同一スポットに集光し、反射されたプローブ光を PIN 光検出器を用いて検出した。光学遅延を 20Hz で連続掃引し、検出信号を前置増幅器を経てデジタルオシロスコープで積算平均することにより、短時間で高感度 (反射率変化 $\Delta R/R \sim 10^{-7}$) の測定を可能にした。また非対称なフォノンモードに関しては偏光ビームスプリッターキューブを用いて反射光の非等方成分を検出することにより、さらに S/N を向上させた。この光源および計測系を用いてナローギャップ半導体であるガリウム砒素 GaAs[1-4]およびガリウム燐 GaP[5]、ワイドギャップ半導体であるルチルおよびアナターゼ二酸化チタン TiO₂[6]、窒化ガリウム GaN[7]についてポンプ・プローブ反射測定を行い、これらの結晶の超高速電子格子ダイナミクスを実験的に明らかにした。

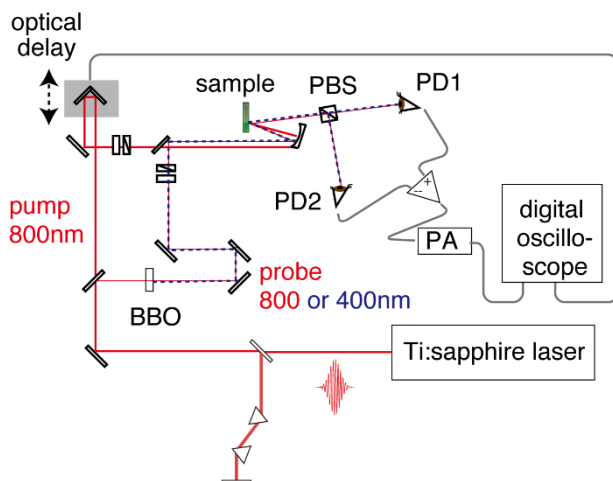


図 13 ポンプ・プローブ反射率測定系の模式図 (一例)。PBS: 偏光ビームスプリッターキューブ、PD1 と PD2: 光検出器、PA: 前置増幅器。光学遅延は 20Hz の周期で掃引し、ポンプ光によって誘起された反射率の変動の非等方成分をデジタルオシロスコープで積算平均する。

ガリウム砒素 (GaAs) は 800 nm 付近の近赤外域に直接バンドギャップ (E_0 ギャップ) に対応する弱い吸収を、400 nm 付近の近紫外域に強い吸収 (E_1 ギャップ) を持ち、この 2 つの波長で光侵入長は 50 倍異なる。このため 400 nm 光を用いた過渡反射測定では表面近傍の情報を、800 nm 光を用いた場合はバルクの情報を得ることができると期待される。800 nm 光を用いて n 型 GaAs から得られたポンプ誘起反射率変化 $\Delta R/R$ は振幅 10^{-5} 以下の微小な周期的変調を示し (図 14a)、そのフーリエ変換スペクトルは、7.6THz に現れる強い LO フォノン・プラズモン結合 (LOPC) モードと、8.7 THz の弱い「裸の」

LO フォノンからなる (図 14b)。LOPC モードは不純物ドーブされたバルクの電子プラズマの振動と LO フォノンが結合したものであり、裸の LO フォノンは表面近傍の空乏層に由来すると解釈される。この場合の LOPC モードの振動数はプラズマの減衰を無視した($\gamma=0$) モデル (図 14c の実線) でほぼ再現でき、LO フォノンと結合した電子プラズマの減衰が非常に小さいことを表している[1]。

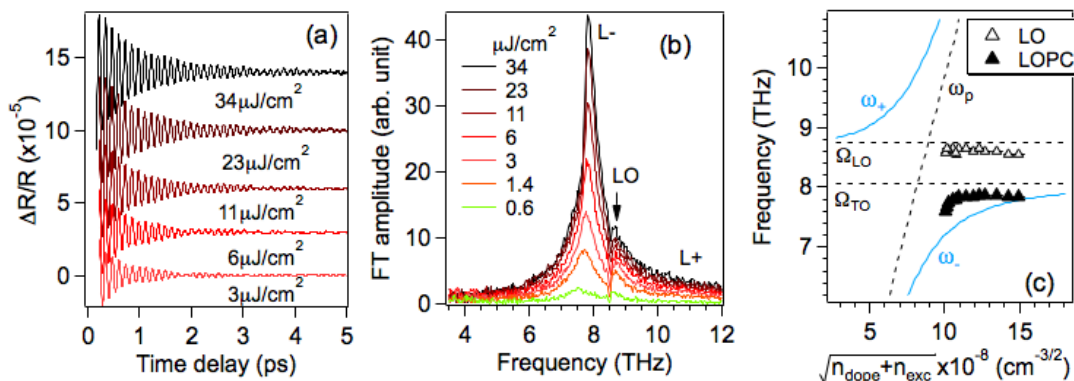


図14 (a,b) 800 nm光を用いて異なる強度で励起および検出した、n型GaAsの過渡反射率の振動部分(a)およびそのフーリエ変換スペクトル(b)。 (c) LOPCモードおよびLOフォノンの振動数のキャリア濃度 ($n=n_{\text{dope}}+n_{\text{exc}}$)依存性。実線はプラズマの減衰を無視した($\gamma=0$)場合のLOPCモード振動数の理論値を表す [1]。

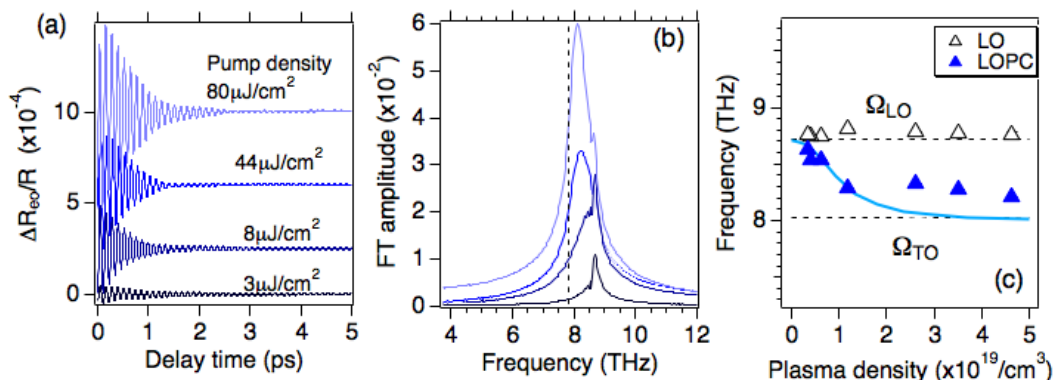


図15 (a,b) 400 nm光を用いて異なる強度で励起および検出した、n型GaAsの過渡反射率の振動部分(a)およびそのフーリエ変換スペクトル(b)。 (c) LOPCモードおよびLOフォノンの振動数の光励起キャリア濃度 n_{dope} 依存性。実線は $\gamma=80$ THzの場合のLOPCモード振動数の理論値を表す[2]。

これに対して 400 nm で同じ試料について過渡反射測定を行うと (図 15)、LOPC モードは LO と TO フォノン振動数 (Ω_{LO} と Ω_{TO}) の中間に現れる。プラズマの減衰を無視($\gamma=0$)した場合の LOPC モード振動数は Ω_{LO} より上または Ω_{TO} より下 (図 14c 実線) であるので、この結果は LO フォノンと結合しているプラズマの減衰が速い($\gamma=80$ THz 程度)ことを表している[2]。

800 nm 光を用いた測定と 400 nm 光の場合とで LOPC モードの性質が劇的に異なるのは、LO フォノンと結合しているプラズマの違いに起因する。800 nm 光ポンプ・プローブの場合、電子プラズマは不純物ドーブ由来と光励起由来のものからなるが、いずれも Γ バレーの伝導帯底にある (図 16)。 Γ バレーは状態密度が比較的小さいため、電子同士の散乱による減衰も小さいと予測される。これに対し

て 400 nm 光ポンプ・プローブの場合は L バレー、または Γ バレーでも余剰エネルギーが大きい上方に励起される。後者は 100 fs 程度で L または X バレーに谷間散乱されるため、LOPC モードと結合するのは主に L および X バレーだと考えられる。これらのバレーは状態密度が大きく、電子同士の散乱による減衰が速いことが予測される。また 400 nm 光の侵入長は 800 nm 光の 1/50 と小さいため、同じポンプ強度で光励起されるプラズマは 50 倍高密度になり、これがさらに電子間散乱を強めて減衰を速める要因となる。

400 nm 光の侵入長が非常に小さい(15 nm)ことは、光励起されるプラズマの深さ分布が著しく不均一であることを意味している。図 17 左に、実験で得られたコヒーレント振動を時間分割フーリエ変換することによって得られた振動数の時間変化を示す。振動数は時間的に一定ではなく刻々と変化していることが分かるが、これは表面近傍にのみ光励起されたプラズマが時間とともに深さ方向に拡散するため、プラズマ密度が時間とともに変化することで説明できる。プラズマの減衰と拡散の両方の効果を考慮したシミュレーション (図 17 右) は、実験での観測をよく再現している。

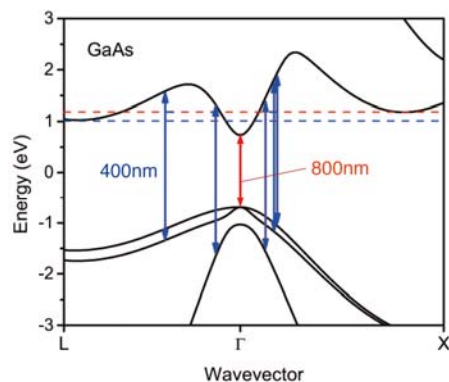


図 16 GaAs のフェルミ準位近傍のバンド構造。矢印は 800nm および 400nm 光で許容されるバンド間遷移を表す[2]。

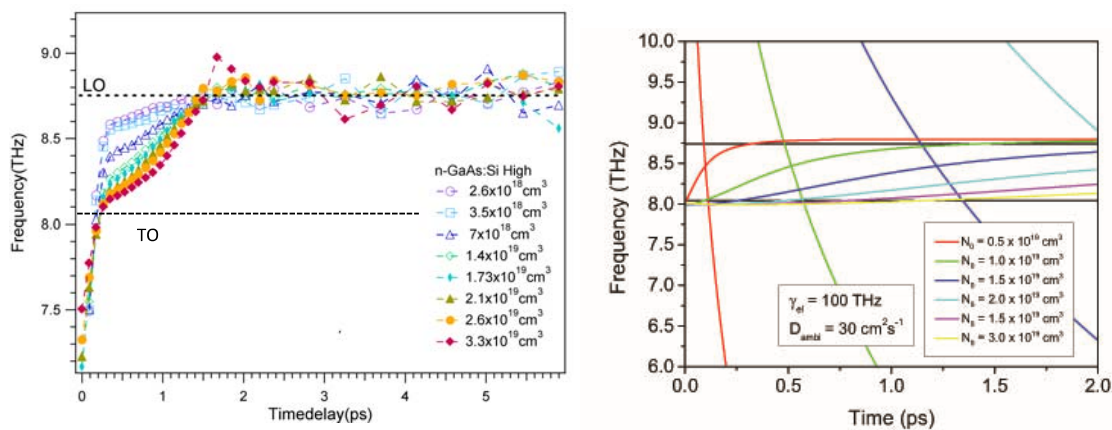


図 17 400nm 光で異なる励起密度でポンプ・プローブした n 型 GaAs のコヒーレント振動の振動数の時間変化：実験値 (左) と計算値 (右)。

ここで紹介した成果は、過渡反射測定に用いる光源の波長を適切に選ぶことにより、半導体試料の異なる深さ・異なるバレーにおける電子格子相互作用を選択的に観測することが可能であることを示している。この手法は、空間的・時間的に不均一なキャリアと結晶格子振動の相互作用をモニターする強力な技法となりうる。

参考文献

- [1] K. Ishioka, A.K. Basak, H. Petek, Phys. Rev. B 84, 235202 (2011).
- [2] K. Ishioka, A.K. Basak, H. Petek, “Depth-dependent detection mechanisms of coherent phonons in n-type GaAs”, in Ultrafast Phenomena XVIII, edited by S. Cundiff, K. Yamanouchi, R. de Vivie-Riedle, EDP Sciences (2013).
- [3] 石岡邦江、表面科学 35 巻 12 号 pp. 674-679 (2014).
- [4] A.K. Basak, H. Petek, K. Ishioka, E.M. Thatcher and C.J. Stanton, Phys. Rev. B 91, 125201 (2015).
- [5] K. Ishioka, K. Brixius, U. Höfer, A. Rustagi, E.M. Thatcher, C.J. Stanton, H. Petek, Phys. Rev. B 92, 205203 (2015).
- [6] K. Ishioka, K. Kato, N. Ohashi, H. Haneda, M. Kitajima, H. Petek, J. Phys.: Condensed Matter 25, 205404 (2013).
- [7] K. Ishioka and H. Petek, Phys. Rev. B 86, 205201 (2012).

3. 2. 5 展望

電子を入射プローブまたは信号源とする表面分析においてキーとなる固体中における電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) については、電子の運動エネルギーが 100 eV~200 keV の範囲における計算方法は確立したので、無機化合物、有機物に拡張して、データベースの充実を図り、その一般式 TPP-2M の妥当性を検証する。100 eV 以下における低エネルギー領域の IMFP の値を正確に求めるための新たな実測法を開発し、我々が提案した計算方法の妥当性を検証し、世界で唯一のフル (エネルギー) レンジの IMFP 値のデータベースを開発すると同時にその実用材料解析への応用を図る。特に数 10 eV 以下の超低エネルギー領域の信号電子は走査型電子顕微鏡 (SEM) で利用されるため、この超低エネルギー領域の信号電子の定量解析を実現することは学术界のみならず産業界にとっても重要であり、今後の我々の重要な研究テーマとなる。

光電子分光技術は、硬 X 線光電子分光法の登場によって、表面層だけでなく深層や界面の電子状態、化学結合状態、バンド曲り等を非破壊かつ定量的に解析できるようになった。その優れた特徴を背景にして、SPring-8 のような大型放射光施設だけでなく本研究で開発したような実験室型の硬 X 線光電子分光装置が今後普及しより多くの実用材料の解析に用いられると予想される。その際に、硬 X 線光電子分光スペクトルのデータ解析技術の定量性の確保とハイスループット化が必要になる。現在のところ硬 X 線光電子分光に限らず X 線光電子分光技術では、解析全体のスループットを決めているのは、測定時間ではなく、測定後のスペクトル処理およびデータ解析に要する時間であるため、今後このスペクトル処理およびデータ解析を自動化することが期待されている。本研究で電子分光スペクトルのシミュレータやバックグラウンド解析の自動化の開発を行ったが、未だデータ化解析プロセスの全てを網羅している訳ではないため、データ解析の全プロセスを俯瞰したハイスループット化を目指す。

近年のマテリアルズ・インフォマティクスの必要性が唱えられる状況下で、上記のハイスループット解析は、計測データのビックデータ化に直結するものであるため、重要な視点である。本研究では、

NIMS 先端材料計測技術の開発と応用

計測データの共通の記録フォーマットの検討も行ったが、その実用までには至らなかった。今後は表面化学分析における計測データのビッグデータ化を具体化する必要がある。

フェムト秒レーザーを使った不透明物質からの反射率測定は、透明物質からの透過率測定と並んで、最も簡便で広く用いられているコヒーレントフォノン観測法である。線形光学検出であるためにそれ自体は表面感性を持たないが、プローブ光の波長を適切に選べば非線形光学検出である SHG と同程度かそれ以上に「表面敏感」であり得る。この手法はバルク結晶だけでなく半導体ヘテロ界面などのナノ構造の格子欠陥や電子状態の評価に応用が可能であり、今後はより幅広い物質系への適用を計画している。