

## II. 6 STM-AES・XMAにおける特性X線エネルギーおよびオージェ電子エネルギーの解析

### 1. 研究の目的と背景

STM(Scanning Tunneling Microscopy)による表面観察と同時に原子スケールの空間分解能で表面原子の元素分析や化学結合状態の分析が可能となる新しい計測方法: (STM-AES・XMA: Scanning Tunneling Microscopy-Auger Electron Spectroscopy・X-ray Micro Analysis)の確立を目指している。

この計測法では、一般のX線元素分析法(XMA: X-ray Micro Analysis)やオージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)と同様に、X線エネルギーやオージェ電子エネルギーの測定値から、内殻軌道のエネルギーレベルを決定することができ、これによって元素同定を行うことができる。しかしさらに詳しく表面原子の結合状態などを知るためには、シミュレーション等の理論的な解析手法を併用して、その結果と比較しながら決定していく必要がある。

本研究では表面上の原子から放射される特性X線のエネルギーやオージェ電子のエネルギーを解析することを目標として、実空間差分法に基づく電子状態の新しい高精度計算方法およびソフトウェアを開発することを目的としている。

### 2. 研究実施項目

- (1) 実空間差分法に基づく電子状態の高精度計算による特性X線エネルギーおよびオージェ電子エネルギーの解析

(委託研究(大阪大学))

### 3. 実空間差分法に基づく電子状態の高精度計算による特性X線エネルギーおよびオージェ電子エネルギーの解析

#### 3.1 内殻電子状態と特性X線エネルギーおよびオージェ電子エネルギー

##### 3.1.1 特性X線およびオージェ電子の発生原理

特性X線及びオージェ電子は、外部から高エネルギー電子線を表面に照射することにより励起された表面原子から放出される。それらは、高エネルギー電子により内殻電子がたたき出され、イオン化した原子内で外殻電子が空の内殻準位に遷移する際のエネルギーが源となって発生し、光として放出される場合が特性X線であり、すぐそばの外殻電子に与えられて原子外に飛び出したものがオージェ電子である。(図II.6.1)

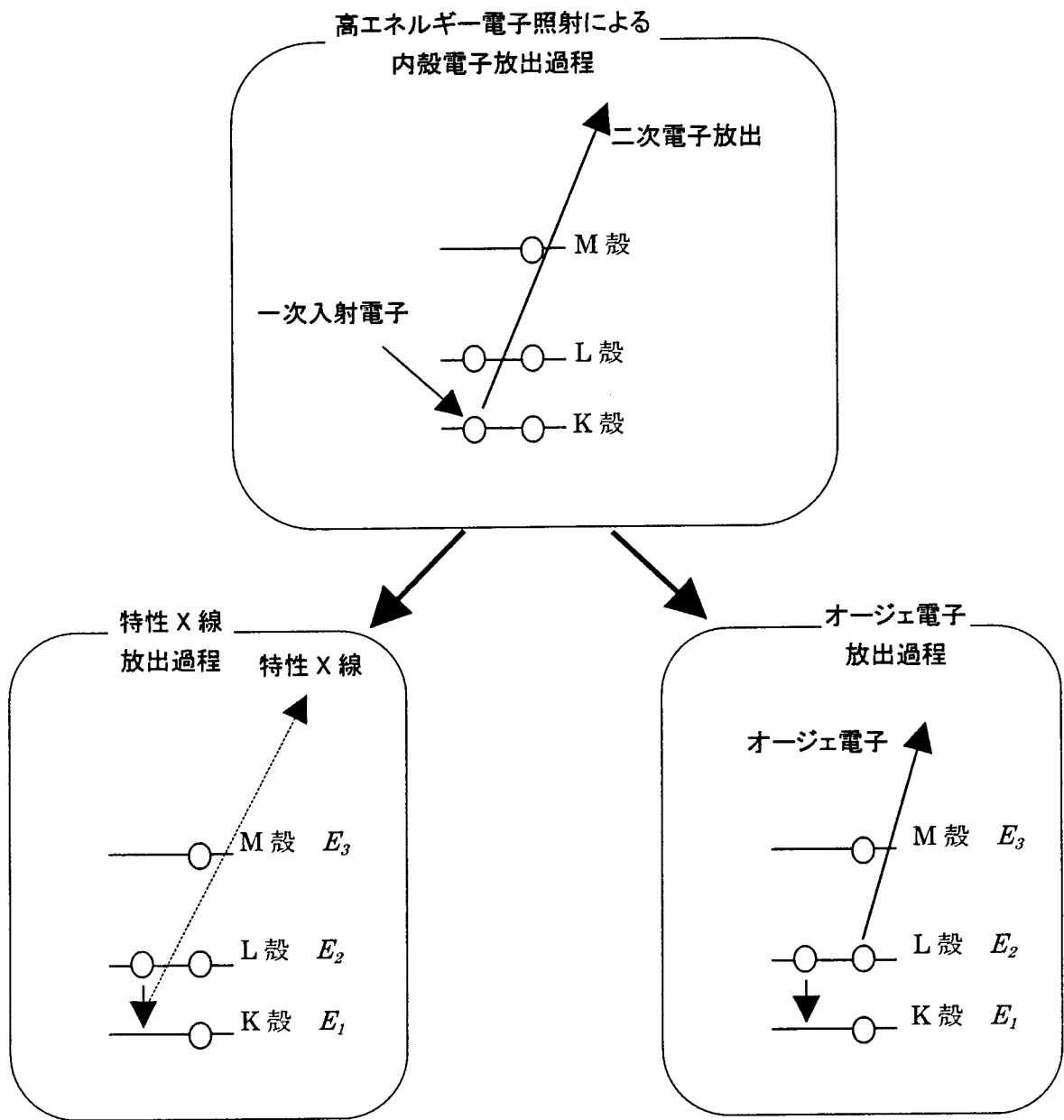


図 II.6.1 オージェ電子および特性 X 線放出過程

### 3.2 実空間差分法

X 線のエネルギーやオージェ電子のエネルギーは、第一近似的には図 II.6.1 に示された各準位のエネルギーの差によって計算される。このエネルギー準位を計算するために、本研究では密度汎関数理論(Kohn-Sham 方程式)[1][2][3][4]に基づく計算手法を採用し、これに新しく実空間差分法を適用し、高精度計算を可能にした。以下、その概略について述べる。

#### 3.2.1 基本原理

Kohn-Sham 方程式を解くには、運動エネルギー項に  $\nabla^2$  が存在するため、二階微分の演算が必要となる。実空間差分法では、二階微分の演算を差分の形に表すことにより、線形演算に置き換える。例えば、ある 1 次元の関数  $f(x)$  について、 $d^2f(x)/dx^2$  を行うとすると、

$$\frac{df(x)}{dx} \cong \frac{f(x + \Delta x/2) - f(x - \Delta x/2)}{\Delta x} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2f(x)}{dx^2} &\cong \frac{\frac{f(x + \Delta x/2) - f(x - \Delta x/2)}{\Delta x}}{\Delta x} \\ &\cong \frac{\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} - \frac{f(x) - f(x - \Delta x)}{\Delta x}}{\Delta x} \\ &= \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{(\Delta x)^2} \end{aligned} \quad (2)$$

つまり、 $f_i = f(x_i)$  とおくと、

$$\frac{d^2f_i}{dx^2} \cong \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} \quad (3)$$

となる。

#### 3.2.2 波動方程式の行列表現への変換

各  $r_i$  に対する波動関数の値  $P_{n,i}(r_i) = P_{n,i}^i$  を要素に持つベクトルを  $\mathbf{P}_{n,i}$ 、Hamiltonian の演算を  $\mathbf{P}_{n,i}$  に対する変換行列  $\mathbf{A}_i$  の形で表すことにより、波動方程式は永年方程式 (secular equation) の形を取る。この形にすることによって、波動方程式を容易に解くことができる。

(3)式を

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_i^i(r) \right) P_{n,i}^i = \epsilon_{n,i} P_{n,i}^i \quad (4)$$

に適用すると、

$$-\frac{1}{2} P_{n,i}^{i+1} + (1 + V_i^i(\Delta x)^2) P_{n,i}^i - \frac{1}{2} P_{n,i}^{i-1} = \epsilon_{n,i} (\Delta x)^2 P_{n,i}^i \quad (5)$$

となる。特に境界条件として、原点  $r=0$  と無限遠点において  $P_{n,l}^0, P_{n,l}^{m+1}$  の値が 0 であることに注意すれば、

$$-\frac{1}{2}P_{n,l}^2 + (1+V_l^1(\Delta x)^2)P_{n,l}^1 = \varepsilon_{n,l}(\Delta x)^2 P_{n,l}^1 \quad (6)$$

$$(1+V_l^m(\Delta x)^2)P_{n,l}^m - \frac{1}{2}P_{n,l}^{m-1} = \varepsilon_{n,l}(\Delta x)^2 P_{n,l}^m \quad (7)$$

となる。これを行列表示すれば、

$$\begin{pmatrix} a_l^1 & b & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ b & a_l^2 & b & 0 & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & b & a_l^i & b & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & 0 & b & a_l^{m-1} & b \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & b & a_l^m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{n,l}^1 \\ P_{n,l}^2 \\ \vdots \\ P_{n,l}^i \\ \vdots \\ P_{n,l}^{m-1} \\ P_{n,l}^m \end{pmatrix} = \varepsilon_{n,l}(\Delta x)^2 \begin{pmatrix} P_{n,l}^1 \\ P_{n,l}^2 \\ \vdots \\ P_{n,l}^i \\ \vdots \\ P_{n,l}^{m-1} \\ P_{n,l}^m \end{pmatrix} \quad (8)$$

となり、三重対角行列(tridiagonal matrix)の固有値・固有ベクトル(関数)問題となる。ここで、

$$a_l^i = 1 + V_l^i(\Delta x)^2$$

$$b = -\frac{1}{2}$$

である。

三重対角行列の固有値の計算には二分法(bisection method)、固有ベクトルの計算には逆反復法(inverse-iteration method)と呼ばれる計算手法を用いることができ、高速な計算が可能である。

### 3.3 アルゴリズム

計算のフローチャートを図 II.6.2 に示す。

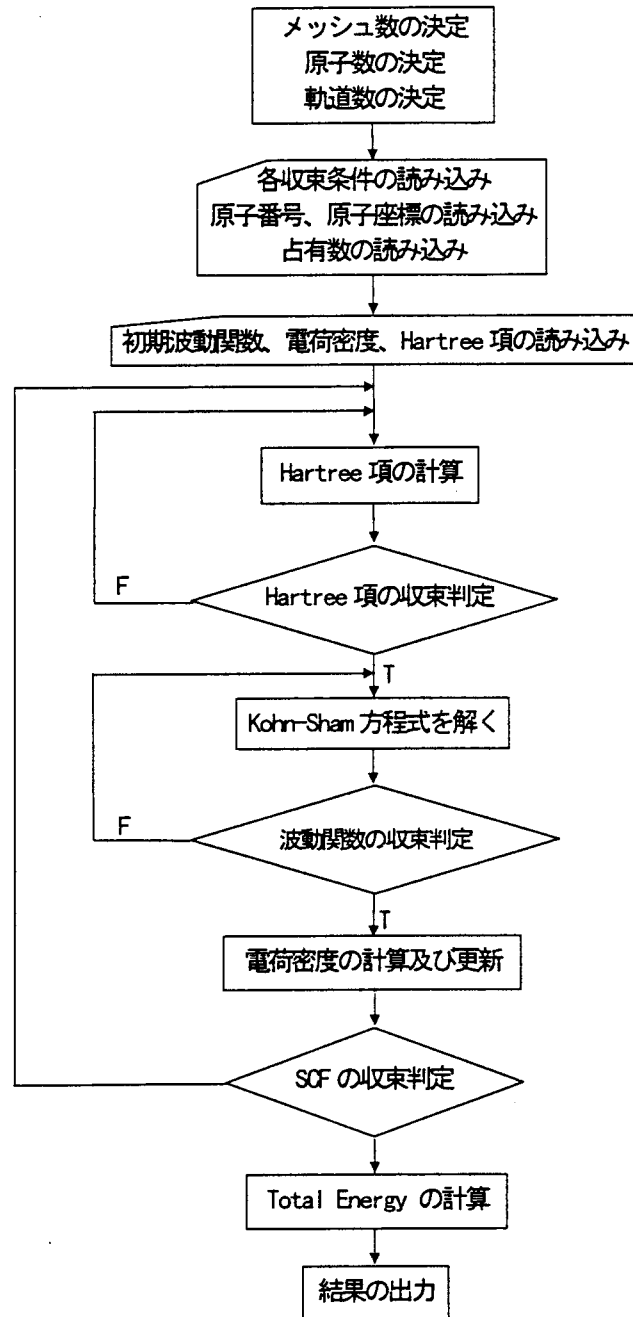


図 II.6.2 計算のフローチャート

### 3.4 計算結果と考察

#### 3.4.1 特性X線スペクトルの実験値

前節で述べた計算手法を用いてシリコン原子の電子状態を求め、これから特性 X 線エネルギーを導出し、実験値と比較した。まず、図 II.6.3 に内殻を含めたシリコン基底電子状態を示す。

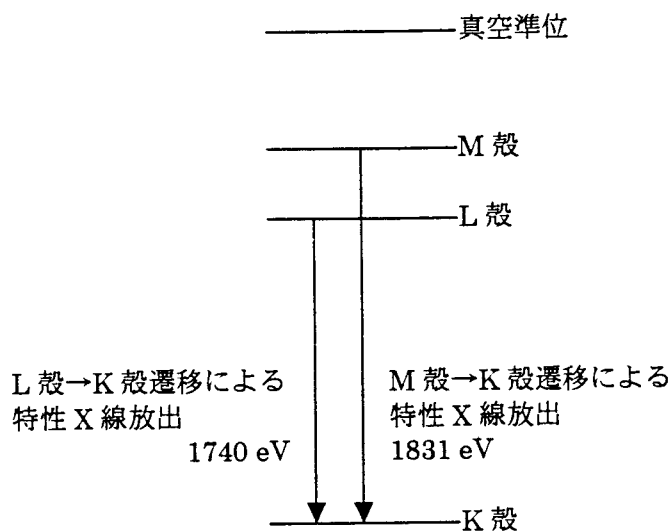


図 II.6.3 シリコンの特性 X 線のエネルギー [5]

#### 3.4.2 基底状態の内殻エネルギー準位による特性 X 線スペクトルの計算

計算で基底状態のシリコン原子について求めたエネルギー準位を求め、これから得られる特性 X 線エネルギーの計算値をあわせて図 II.6.4 に示す。

実験から得られている X 線エネルギー 1740eV および 1831eV に対して、計算から得られた値は 1678.2eV および 1769.6eV であり、誤差 4%以下で求めることができた。

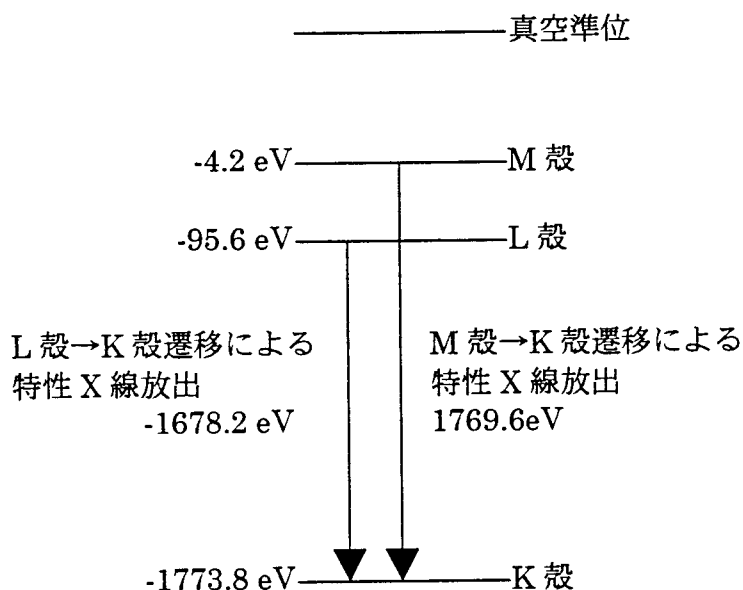


図 II.6.4 内殻準位のエネルギー(計算値)とそれから求められる特性 X 線のエネルギー

### 3.4.3 オーজে電子エネルギーの計算

前節と同様にしてオーজে電子エネルギーの解析を行った。結果を次表に示す。なお、オーজে電子生成過程にはさまざまなプロセスが存在するため、それらを「遷移過程」別に区別している。また実験値もあわせて示す。

表 II.6.1 シリコンのオーজে電子エネルギー

遷移過程	実験値 (eV)	計算値 (eV)
$KL_1L_1$	1514	1512
$KL_1L_{23}$ $^1P$	1559	1555
$^3P$	1576	1556
$KL_{23}L_{23}$ $^1S$	1610	1598
$^1D$	1617	1598

以上のように、シリコン原子のオーজে電子エネルギーに関しても 2%以下の誤差で計算することができた。

## 4. まとめ

本研究では、表面上の原子から放射される特性 X 線のエネルギーやオーজে電子のエネルギーを解析することを目指して、実空間差分法に基づく電子状態の高精度計算方法という新しい計算手法およびソフトウェアの開発を行った。また、実際にシリコン原子の特性 X 線エネルギーの解析を行い、高精度計算が有効であることを示した。

本計算法は量子力学の基本方程式であるシュレーディンガー方程式を直接解くことにより精度の向上を目指しているため、計算機への負荷が高く(例えば、広い空間をメッシュで細かく切る必要があるなど)、現状では原子周りの球対称を仮定して計算を行うことにより解析を可能にした。今後、周囲の原子との化学結合によるエネルギーの変化を解析するためには三次元的な取り扱いが不可欠であるが、本手法は今後の計算機発展の方向である並列化に適しており、対応したソフトウェアを開発すれば、三次元での解析も可能になると考えている。

## 参考文献

- [1] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B136,864(1964)
- [2] Ari P.Seitsonen, M.J.Puska and R.M.Nieminen, Phys.Rev.B51,14057(1995)
- [3] J.P.Perdew and Alex Zunger, Phys.Rev.B23,5048(1981)
- [4] J.P.Perdew, Electronic Structure of Solids, Akademie Verlag,berlin,11(1991)
- [5] 黒田司、続・表面電子物性、日刊工業新聞社(1995)