超軟 X 線分光における Li K α 強度への化学状態の影響[†]

福島 整¹・荻原俊弥²・木村 隆¹・田沼繁夫^{1,2}

¹独立行政法人物質・材料研究機構 ナノ計測センター先端表面化学分析 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 グループ

²独立行政法人物質・材料研究機構 共用基盤部門分析支援ステーション 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

(2009 年 3 月 27 日受付; 2009 年 4 月 23 日掲載決定)

Influence of Chemical State to Intensity of Li K α in Ultra-soft X-ray Spectroscopy

Sei FUKUSHIMA¹, Toshiya OGIWARA², Takashi KIMURA¹ and Shigeo TANUMA^{1,2}

¹Advanced Surface Chemical Analysis Group, Advanced Nano Characterization Center, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

²Materials Analysis Station, Department of Materials Infrastructure, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

(Received March 27, 2009 ; Accepted April 23, 2009)

In the case of measurement of Li K α using by electron beam excitation, it was found that the detection of Li K α of insulator compound, except LiF, was so difficult while the measurement of metallic Li was so easy. For this point, the examination with cluster calculation was carried out. From the results of the calculation, it was revealed that the detected Li K α of LiF in our measurement was not original of LiF, but the Li which was reduced and changed to metallic state by the primary electron beam irradiation. And, the result of the calculation suggested that the conduction electron might be contribute to the dipole transition process and the generation of K α , while the all of other valence electrons mainly relax to core level by Auger decay process.

KEYWORDS : ultra-soft X-ray, Li, Li K α , chemical state, cluster calculation

1. 序

近年の先端材料技術開発において、Li や Be 等の果たす役割が大きくなりつつある。特にもっとも軽い金属元素である Li については、様々なタイプの Li 電池に代表されるエネルギー材料に始まり、軽量で強度の高い構造材料である Li 合金、強誘電体である LiTaO₃ 等に代表されるような電子材料、あるいは抗鬱剤として用いられる LiCO₃ のような医薬品への応用と、様々な分野で注目され用いられている。一方で Li は、分析の難しい元素の代表格としても知られてきた。化学分析による定量においても、ICP-OES の出現までは手軽な分析は困難であ

ったと言えよう。また、一般に材料の研究開発において化学状態の把握が大変重要であることは言を待たないが、Li や Be の状態分析は困難な場合が多く、研究室内で汎用的に用いることのできる装置は存在しなかったと言ってよい。

以上の認識を出発点として、本グループは日本電子株式会社と共同で Li K α (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と同時に、汎用性の検証をも進めている²⁾。特に Li に関しては、出版されているデータも大変少なく、また汎用分析装置による状態分析という点では世界的に前例もない。そのため、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。

[†] 第 28 回表面科学学会講演会 (2008 年 11 月 13 日~11 月 15 日) にて発表

E-mail : FUKUSHIMA.Sei@nims.go.jp

それらの一つとして、金属 Li からは比較的感度良く Li K α を測定できるが、LiTaO₃ や LiNbO₃ では Li K α を検出することが大変困難であるという観測事実があげられる³⁾。しかし一方で、LiF では長時間の電子線照射により Li K α を測定することができる。本報告では、このような化学状態の違いによって観測される Li K α の信号強度の違いが何を意味しているのかを明確にするために、クラスター計算による検討を行った結果について報告する。

2. 計 算

K α 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、通常は系の始状態と終状態に対応するモデルを同時に取り扱う必要があるが、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、本報告におけるクラスター計算には、DV-X α 法⁴⁾を用いた。また、計算総てにおいて $\alpha=0.7$ とした⁵⁾。

これまでの著者らによる Si L_{2,3} スペクトルに対するクラスター計算を用いた検討から、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ことがわかっている⁶⁾。このことから、金属 Li および LiF に対して、本報告では少なくとも第三配位圏までを含むクラスターモデルを用い、計算を行った。また、K α 放出過程における空孔の遷移による軌道緩和の影響を取り込むために、Slater の遷移状態法⁷⁾を適用し、内殻準位に 0.5 個の空孔を仮定したモデルでの近似を利用した⁸⁾。

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 $\mu_{i,j}$ 、および許容遷移に関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

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

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 $\mu_{i,j}$ および $N_i N_j$ 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できる。

このような考え方の下に、金属 Li および LiF のクラスターモデルにおいて、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振動子強度⁹⁾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。

3. 結 果 と 考 察

Fig. 1 に、本グループにより開発した装置で得られた金属 Li²⁾ と LiF の Li K α を示す。LiF では、加速電圧 10 kV (ビーム電流: 約 4×10^{-7} A) の条件ではすぐには Li K α 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、Fig. 1 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、Fig. 2 (a) に金属 Li, Fig. 2 (b) に LiF に対応する 30~70 eV の計算結果を、Fig. 2 (c) に両者の K α 部分のみを拡大して比較したものを示す。計算結果を見やすくするために、面積 1、半値全幅 1 eV のローレンツ関数を畳み込んでプロットした。

Fig. 2 (b) に示す LiF についての計算結果は、一連の Li ハライドの Li K α を電子線励起により測定した Arakawa らの測定¹⁰⁾と良い対応を示している。彼らの測定は低分解能であるものの高エネルギー側にブロードになるピーク形状を得ており、本計算結果とも対応している。また、彼らは K α 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。本計算結果でも、K α 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 Fig. 2 (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ことを示唆しており、

Fig. 1. Li K α measured spectra of metallic Li and LiF (primary electron beam: 10 kV).

Fig. 2. Results of the cluster calculation for the amplitude of dipole transition probability between valence and 1s on the centered Li atom of the cluster model. (a) metallic Li, (b) LiF, (c) The comparison between (a) and (b) corresponding to the energy area of Li K α .

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 α 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¹¹⁾、同じ彼らの測定した LiF K α よりも約 7.5 eV 高エネルギー側へ出現することが示されている。本計算結果では、Fig. 2 (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^{10, 11)} と良い対応を示している。シフト量は Arakawa らの結果の方が大きい、計算は完全結晶を仮定しているのに対して、Arakawa らの実験では電子線損傷の影響を避けるために LiF の連続蒸着面を測定していたことから、彼らの試料の結晶性がそれほど良くなかった可能性がその要因として指摘できる。

また、以上の議論、および Fig. 1 に示されている LiF より得られた K α ピークが金属 Li とわずか 0.25 eV 程度しか変わらず（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こととあわせると、Fig. 1 に示されているピークが 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、まず、実測されたエネルギーの違いが計算結果や

Arakawa らの報告よりもあまりに小さいことがあげられる。また、Fig. 2 (c) から推測できるとおり LiF の Li K α は高エネルギー側へブロードな形状になると予想でき Arakawa らの報告もそれと対応しているが、Fig. 1 のデータはそうではない。すなわち Fig. 1 で示された Li K α は、長時間の電子線照射によりダメージを受けた（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。

LiF の表面に電子線を照射したときの Li K α の強度に対応した表面変化の観察例を、Fig. 3 に示す。15 分程度の照射では、F K α は測定できるが Li K α は検出できない (Fig. 3 (a))。しかし、2 時間程度の照射でいきなり Li K α が現れ、このピークはさらに照射時間が長くなると成長していくのが観察できる (Fig. 3 (b))。それぞれに対応した測定面の SEM 像を併せて示すが、2 時間照射時の表面は完全にダメージを受け変化してしまっていることがわかる。ハライドが電子線損傷を受けやすいことはよく知られており、電子線により還元を受けた Li が互いに集まって金属的な性質を持った段階でスペクトルを発生していると考えれば、この変化を説明できる。

(a)

(b)

Fig. 3. Ultra-soft X-ray spectra and SEM images of the irradiation area by primary electron beam (10 kV). (a) about 15 min, (b) about 2 h.

一方、金属 Li および LiF のそれぞれのクラスターモデルにおいて、 $K\alpha$ 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) の計算結果と併せて **Fig. 4** に示す。(a) が金属、(b) が LiF である。結果を見やすくするために、面積 1、半値全幅 1eV のガウス関数を畳み込んである。絶縁体の場合にはクラスター計算の結果において Fermi 準位の位置が推定できないため、LiF の計算結果は価電子帯のトップを 0 eV として相対的にプロットしてある。いずれのモデルにおいても、空孔遷移時の軌道緩和により状態密度のピーク位置はより深くなる傾向にあるが、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。このことは、**Fig. 2** の計算結果とあわせると、LiF におい

(a)

(b)

Fig. 4. Results of the cluster calculation for the DOS (density of state) of 2p electron on the centered Li atom of the cluster model. The two kinds of result, ground state and 0.5 hole on the 1s on centered atom (using Slater's transition state method) were compared. (b) metallic Li, (b) LiF.

ても式 (1) で与えられる双極子輻射による $K\alpha$ 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。

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 $K\alpha$ と同様の性質は、同じ超軟 X 線スペクトルである Mg や Al の $L_{2,3}$ でも観察される³⁾。このことから、ここで問題となっている超軟 X 線領域でのスペクトル強度と化学状態の関係は、Li にも Al, Mg にも共通であると考えられる。このことから、Al について、Al $L_{2,3}$ に対応した Li と同様な計算を行った。その結果を、**Fig. 5** に示す。**Fig. 5** (a) には実測された金属 Al の Al $L_{2,3}$ を、**Fig. 5** (b) には対応するクラスターモデルによって得られた振動子強度を、**Fig. 5** (c) には得られた分子軌道から求めた 3s と 3d の局所状態密度の和を、**Fig. 5** (d) には **Fig. 5** (b) と **Fig. 5** (c) の積を示す。**Fig. 5** (b) と **Fig. 5** (c) の幅は **Fig. 2** と同

Fig. 5. (a) Al $L_{2,3}$ measured spectrum of metallic Al. (b) The calculation result for the amplitude of dipole transition probability between valence and 2p on the centered Al atom of the cluster model. (c) The calculation result for the DOS of 3s and 3d electron on the centered Al atom of the cluster model. (d) The product between (b) and (c).

Fig. 6. The total DOS of valence electron of metallic Al using band calculation by Ashcroft.¹²⁾

じ処理をしているが、畳み込む関数の幅をよりブロードにしても Fig. 5 (d) の結果を Fig. 5 (a) に近づけることはできなかった。一方、**Fig. 6** は Ashcroft による金属 Al に対するバンド計算結果により求めたブリルアンゾーン内の自由電子密度分布¹²⁾であるが、この形状は Fig. 5 (a) を大変良く再現している。我々の検討結果とこの結果から、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超軟 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 のよう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。したがって伝導電子を持たない化合物では、元来 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考えられる。LiF や Li 酸化物系化合物で Li KLL が問題なく検出されるのに、放射光励起以外で Li $K\alpha$ がほとんど検出できないのはこのためであると考えられる。一方、金属では伝導電子が存在するため、Li $K\alpha$ 、Al $L_{2,3}$ や Mg $L_{2,3}$ 等が比較的容易に測定できるのではないかと考えられる。すなわち、超軟 X 線領域において、内殻空孔に対する価電子帯の緩和過程では 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、本報告の結果は示唆していると考えられる。

現在, 金属 Li 等に対するバンド計算によるこれらの結論の検証を進めている。また, 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, さらに別の検討が必要と思われる。

4. ま と め

電子線励起により Li $K\alpha$ の測定を行った場合, 金属 Li では比較的容易に測定ができるが Li 酸化物系化合物などではほとんど信号が検出できない。しかし, LiF では長時間の電子線照射により Li $K\alpha$ を測定することができる。これらの結果について, クラスタ計算とを合わせた検討を試みた。

その結果, 長時間電子線照射することにより得られた LiF の Li $K\alpha$ は, 電子線により還元され金属状態となった Li によるものであろうと推定できた。

一方, LiF において Li $K\alpha$ 放出過程に対応するクラスタ計算結果から, 振動子強度および遷移に寄与すると考えられる価電子帯の電子密度は十分に有為な値を持つことが確認できた。すなわち計算結果からは, 実測結果とは異なり, LiF においても金属と同程度の $K\alpha$ の信号強度が期待できることが示された。同様な結論は, Al $L_{2,3}$ についても得られた。

以上の検討結果と, 金属 Al についてブリルアンゾーン内における自由電子 (伝導電子) の状態密度の形状が $L_{2,3}$ の形状と良い対応を示しているという過去の報告とを合わせることで, 以下のような仮説を提示することができる。すなわち, 超軟 X 線領域で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, 伝導電子が存在すると双極子輻射過程による緩和にも寄与する可能性が高い。そのため, 金属であると双極子輻射による X 線強度が高く観測されるのではないか, ということである。しかし, なぜ伝導電子の双

極子輻射緩和の確率が他の価電子よりも高いのかについては本検討では手がかりが得られず, 今後の課題となっている。

謝 辞

本研究における計算モデル構築の一部は, 文部科学省科学研究費補助金基盤 S (20226014) からの支援を受けた。

文 献

- 1) S. Fukushima, T. Kimura, T. Ogiwara, K. Tsukamoto, T. Tazawa and S. Tanuma : *Microchim. Acta* **161**, 399 (2008).
- 2) 萩原俊弥, 木村 隆 : *表面技術* **59**, 838 (2008).
- 3) S. Fukushima, T. Kimura, T. Ogiwara, K. Tsukamoto, T. Tazawa and S. Tanuma : *Proceedings Microscopy and Microanalysis 2008*, 1286CD (2008).
- 4) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko : *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 875 (1978).
- 5) ex. H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko : *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 5 (1978).
- 6) S. Fukushima, T. Kimura, T. Ogiwara, K. Tsukamoto, T. Tazawa and S. Tanuma : *Proceedings Microscopy and Microanalysis 2007*, 1446CD (2007).
- 7) J.C. Slater : "Quantum Theory of Molecules and Solids" Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, 1974).
- 8) 福島 整, 飯田厚夫, 合志陽一 : "X 線分析の進歩" **15**, 189 (1983).
- 9) H. Adachi and K. Taniguchi : *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1944 (1980).
- 10) E.T. Arakawa and M.W. Williams : *Phys. Rev. Lett.* **36**, 333 (1976).
- 11) E.T. Arakawa and M.W. Williams : *Phys. Rev. B* **8**, 4075 (1973).
- 12) G. Wiech : "Soft X-ray Band Spectra and The Electronic Structure of Metals and Materials" ed. by D.J. Fabian (Academic Press, London, 1968) p. 62.