X線吸収スペクトルと比較した高速電子エネルギー 損失スペクトルについて理論的研究*

吸着系への応用

生垣 哲郎**・岩田 周行**・藤川 高志**・宇佐美誠二**

(受付1989年11月30日, 掲載決定1990年2月3日)

Theoretical Study on the High-Energy Electron Energy Loss
Spectroscopy Compared with X-Ray Absorption Spectroscopy.
Application to Adsorption System

Tetsuro YIKEGAKI**, Noriyuki YIWATA**,
Takashi FUJIKAWA** and Seiji USAMI**

(Faculty of Engineering, Yokohama National University, Hodogaya, Yokohama 240)

(Received November 30, 1989, Accepted February 3, 1990)

1. 序

近年, X線吸収スペクトル (XANES, EXAFS) に現れる吸収端付近の振動構造が, 電子エネルギー損失スペクトル (EELS) にも現われることが分かり, その応用が注目されている. EELS には X線吸収スペクトルと比較して次のような利点がある. まず, X線吸収スペクトルの測定には巨大な放射光施設が必要であるが, EELS は実験室規模での測定が可能である. さらに, EELS は X線吸収スペクトルよりはるかに表面感度が高く, X線の苦手としていた軽元素に対する感度も高い. したがって, EELS は, 軽元素が吸着した系の表面構造解析の測定方法として特に有効な手段である. ところが, 現在, その解析方法として X線吸収スペクトルに用いられているものと同じ手法を用いることができるか, 換言すれば, EELS に対しても双極子近似の適用が可能かどうか問題となっている.

X線吸収スペクトルの吸収断面積は, 次式によって与えられる.

$$\sigma \propto |\langle \phi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \phi_i \rangle|^2 \quad (1)$$

$\mathbf{e}$ は, X線の偏光ベクトルであり, $|\phi_i\rangle, |\phi_f\rangle$ は X線を吸収する系の始, 終状態である.

一方, EELS におけるエネルギー損失断面積は Bethe 近似により次式で与えられる.

$$\sigma \propto |\langle \phi_f | \exp(-i\Delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) | \phi_i \rangle|^2 / |\Delta\mathbf{p}|^4 \quad (2)$$

$\Delta\mathbf{p}$ は入射電子の非弾性散乱前後の運動量変化を表す.

$\Delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ のときには,

$$\begin{aligned} \langle \phi_f | \exp(-i\Delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) | \phi_i \rangle \\ \approx \langle \phi_f | (-i\Delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

となり双極子近似を用いてもよいことが分かる. 原子に対しては, 小角散乱の場合に (3) の近似が十分高い精度で成立するが¹⁾, 固体表面では, 非弾性散乱を起こす原子の周囲に存在する原子による弾性散乱の関与が状況を大きく変える可能性がある.

これまで, 我々は, 非弾性散乱の前後で一回の弾性散乱を含む近似を用いた計算を行ってきたが, その結果, 一回の弾性散乱の寄与を考慮しても双極子近似は前方散乱のみで成立すること, 後方散乱では一次電子の弾性散乱の干渉によりスペクトル上に EXAFS 以外の振動構造が現れることが分かった²⁾. 我々は本計算法を, さらに近似を高め一次電子の非弾性散乱の前後で合計二回までの弾性散乱を考慮できるように拡張し, 吸着系 p

* 平成元年10月26日第30回真空に関する連合講演会で講演

** 横浜国立大学工学部 (〒240横浜保土ヶ谷区常盤台156)

(2×2), c(2×2) O/Ni (001) の O K-edge EELS スペクトルに適用した。また、比較として清浄表面 NiO(001) の計算も行い、結果を検討した。

2. 理 論

$op \rightarrow np'$ 過程における直接の非弾性散乱振幅は、一電子散乱波動関数 ϕ_p^-, ϕ_p^+ によって次のように与えられる³⁾。

$$T^0(np', op) = \int v(r_1, r_2) \{X_{no}(r_2, r_2) \times \phi_p^-(r_1) \phi_p^+(r_1) - X_{no}(r_2, r_1) \times \phi_p^-(r_1) \phi_p^+(r_2)\} dr_1 dr_2 \quad (4)$$

ここで、

$$X_{no}(r_1, r_2) = \langle \Psi_n^N | \psi^+(r_2) \psi(r_1) | \Psi_0^N \rangle \quad (5)$$

ψ^+ , ψ は電子の生成、消滅演算子、 $v(r_1, r_2)$ は二電子間のクーロンポテンシャルである。基底状態と励起状態をスレーター行列によって近似すると X_{no} は、次のように簡単になる。

$$X_{no}(r_1, r_2) = \phi_k^-(r_1) \phi_c(r_2) \quad (6)$$

ϕ_k^- は内殻 ϕ_c から励起された二次電子の波動関数である。高エネルギーの EELS を考える場合、(4) 式の交換項は無視できる。仮に ϕ_p^-, ϕ_p^+ の代わりに平面波 ϕ_p^0, ϕ_p^0 を用いると Bethe 近似が得られる。ここでは、 ϕ_p^-, ϕ_p^+ に対して二回の弾性散乱を考慮する。角度分解 XPS⁴⁾ や XANES 理論⁵⁾ で使われている site T-matrix 展開を用いると²⁾, $T^0(np', op)$ は、

$$T^0(np', op) \sim M(k; p', p) \\ = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + \dots \quad (7)$$

A_1 は、直接の非弾性散乱の振幅、 $A_2, (A_3)$ はそれぞれ非弾性散乱の後(前)で一回の弾性散乱を含む振幅、 $A_4, (A_5)$ は、後(前)で二回の弾性散乱を含む振幅、 A_6 は非弾性散乱の前後で一回ずつ合計二回の弾性散乱を含む振幅を示す。これを二次電子の波動ベクトルの方向成分 $\hat{k}$ において全立体角で積分を行うことにより求める損失強度 σ を得る。

$$\sigma \propto \int |M(k; p', p)| d\hat{k} \quad (8)$$

ここで、 $\hat{A}_{ij}$ を次のように定義する。

$$\hat{A}_{ij} = \text{Re} \left[\int A_i^* A_j d\hat{k} \right] = \hat{A}_{ji} \quad (9)$$

本計算では次の項を考慮している。

$$\sigma \propto \hat{A}_{11} + \hat{A}_{22} + \hat{A}_{33} \\ + 2(\hat{A}_{12} + \hat{A}_{13} + \hat{A}_{14} + \hat{A}_{15} + \hat{A}_{16} + \hat{A}_{23}) \quad (10)$$

3. 結果と考察

始めに、この計算で用いた幾何パラメータを Fig. 1

Fig. 1 The parameters used through this work. E_i and E_f represent the kinetic energy of the probe electrons before and after the inelastic scattering, respectively. E_k is the energy of the secondary electron ejected from core orbital. θ_i and θ_f are the incident and takeoff polar angles of the probe electrons. Both the incident and takeoff azimuthal angles are fixed at 0° .

に示す。入射角、出射角を、それぞれ θ_i, θ_f 、入射電子、出射電子のエネルギーを E_i, E_f とし、内殻から放出された二次電子のエネルギーを E_k とする。ここでは、入、出射の方位角は、共に 0° に固定した。

まず、二回の弾性散乱の効果による双極子遷移の回復の様子を調べるため、多重極遷移を考慮した Bethe 近似による微分断面積 σ と、双極子近似を用いたときの微分断面積 σ^d の誤差 $\delta\sigma$ は次式で定義されている。

$$\delta\sigma = (\sigma^d - \sigma) / \sigma \quad (11)$$

θ_i を 3° に固定し、 θ_f を $0 \sim 40^\circ$ に変化させたときの $\delta\sigma$ を Fig. 2(a) に、 θ_i を 90° に固定し、 θ_f を $0 \sim 90^\circ$ に変化させたときの $\delta\sigma$ を Fig. 2(b) に示す。一点鎖線は、弾性散乱の効果を含まない酸素原子からの直接の非弾性散乱、実線、破線及び点線は、それぞれ p(2×2), c(2×2)/Ni(001) 及び NiO(001) の $\delta\sigma$ を示す。Fig. 2(a) から、原子系以外では、一次電子の弾性散乱の干渉による振動が見られ、その様子はそれぞれの系の幾何構造の違いにより若干の差は見られるが、どの θ_f においても双極子遷移の回復は見られない。しかし、 θ_f が小さいところでは双極子近似が成り立っていることがわかる。一方、Fig. 2(b) から、表面系では θ_f が大きいところで弾性散乱の効果により双極子遷移のかかなりの回復が見られる。 θ_f が 90° では、吸着系、洗浄表面のどちらも直接の非弾性散乱と比較して $\delta\sigma$ の値が半分になっている。これは、小角の非弾性散乱の前後で大角の弾性散乱が起きて双極子遷移を回復させる過程が生じていることを示しているが、 $\delta\sigma$ は非常に大きく、双極子近似は全く成立していない。以上より、吸着系、清浄表面ともに低角入射では弾性散乱の効果による双極子遷移の回復は小さいが、その誤差も小さく、さらに、低角出射ならば双極子近似が成立し、垂直入射では弾性散乱の効果による回復

Fig. 2 $\delta\sigma$ as a function of θ_f , (a) $\theta_i=3^\circ$, (b) $\theta_i=90^\circ$. The dotted-dashed line shows direct inelastic intensity from an O atom, the solid, dashed and dotted lines show $\delta\sigma$ for p(2×2), c(2×2)O/Ni(001) and NiO(001), respectively.

が見られるが、いずれの出射角に対しても、低角入射に比べて、非常に大きい誤差を示し、双極子近似は成立しない事が分かる。

次に、 E_i を2000 eVに固定し、 ε_k を50～300 eVに変化させたときのスペクトルをFig. 3(a), (b)に示す。

Fig. 3(a)は θ_i, θ_f を 3° に、(b)は θ_i, θ_f を 90° に固定した。実線、破線はそれぞれ、p(2×2), c(2×2)/Ni(001)を、点線はNiO(001)に対する結果を表す。前方散乱(Fig. 3(a))では、吸着系及び清浄表面におけるスペクトルが、ともに単調な減少を示し、その強度は三つの系ではほとんど同じオーダーである。一方、後方散乱(Fig. 3(b))ではそれぞれスペクトルは顕著な振動構造を示し、またNiOは吸着系よりはるかに大きな強度を示す。(b)においてスペクトル上に現れる振動構造は一次電子の弾性散乱による干渉効果であり、それは(9)式の $\hat{A}_{ij}$ の中に次のような位相因子が現れるためである。例えば、 $\hat{A}_{12}$ 項の位相因子は、

$$\exp \{ip'r_{\beta A}(1-\cos \theta_{\beta A})\} \quad (12)$$

で与えられる。 $r_{\beta A}$ は、A原子で非弾性散乱を起こし、 β 原子で弾性散乱を起こすときの二原子間の距離を表し、 $\theta_{\beta A}$ は、 β 原子での弾性散乱の散乱角を表す。 ε_k が変化すると、非弾性散乱を起こした後の一次電子の運動量 p' も変化し、位相因子が変化することにより振動構造が現れる。小角の弾性散乱の場合、すなわち $\theta_{\beta A} \sim 0^\circ$ では、 $(1-\cos \theta_{\beta A}) \sim 0$ なのでeq. (12)の p' 依存性が失われ振動構造は現れない。一方、散乱角の大きい弾性散

Fig. 3 EELS spectra for O K-edge with, (a) forward scattering ($\theta_i=\theta_f=3^\circ$), (b) backward scattering ($\theta_i=\theta_f=90^\circ$) mode. E_i is fixed at 2 keV, ε_k is scanned in the range, 50～300 eV. Each line shows the result for the same system used in Fig. 2.

乱では、 p' 依存性が大きくなり周期の早い振動構造が現れる。後方散乱の場合、小角の非弾性散乱前後に大角の弾性散乱を起こす振幅が支配的に現れるため、 $(1-\cos \theta_{\beta A}) \sim 2$ となり振動は顕著に現れる。また、吸着系の振動構造に相違が見られないのは、第1層目の酸素原子による弾性散乱より、Ni層での弾性散乱の影響が大きいためであり、このため、振動が酸素の吸着した表面構造に左右されなくなるのである。

スペクトル強度については、前方散乱の場合、平均自由行程による減衰のため、入射電子が第2層以下まで到達し、非弾性散乱を起こす振幅が非常に小さくなる。そのため、強度は第1層目の原子による非弾性散乱によってほとんど決まる。したがって、第2層以下にも非弾性散乱を生ずる酸素原子が存在するNiOも、第1層だけに酸素原子が存在する吸着系も、同じ程度の強度を示す。ここで議論しているスペクトル強度は、非弾性散乱を起こす原子一個当たりの損失強度に相当するが、実際に得られる強度はそれぞれの第一層目に存在する酸素原子の面密度に比例する。この密度比はp, c吸着系、NiOで、1:2:0.7となることを考えると、吸着系においても清浄表面と同じ強度のオーダーで信号が得られる事が分かる。

一方、後方散乱(Fig. 3(b))におけるスペクトルは、両吸着系間では強度、振動構造ともに同じであるが、清浄表面と吸着系を比較すると、清浄表面の方が2桁大きい強度を示している。また、前方散乱に比べると、清浄

Fig. 4 Radial distribution functions obtained by the Fourier Transform of the spectra in Fig. 3 (b) of $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Ni}(001)$ and $\text{NiO}(001)$, are represented by (a) and (b), respectively.

表面, 吸着系, それぞれ, 10^{-3} , 10^{-5} の強度減衰を示している。もし, 前述の場合と同様に, それぞれの系の第1層に存在する酸素原子の非弾性散乱が, それぞれのスペクトル強度を支配するならば, 三者間の強度に Fig. 3(a)と同様, 大きな差は現れない。したがって, このNiOのスペクトル強度の強さは, NiOの2層目以下に存在する酸素原子による非弾性散乱の寄与によることがわかる。このように, 垂直入射による測定では, 非弾性散乱を起こす原子が固体内部にも存在すると, 相対的に内部の原子による損失強度が支配的になり, 表面よりも固体内部に関する幾何構造の情報がスペクトル支配するため, 表面構造の解析には適していないことが分かる。さらに, 信号強度も前方散乱に比べはるかに小さく, 感度の高い検出器が必要になる。

この計算で得られたスペクトルは, 内殻から放出された「光電子」波の散乱による干渉効果は取り入れていないので, EXAFS解析において, 本来, バックグラウンドとして取り除かれるものである。ところが, 後方散乱では一次電子の弾性散乱による振動構造が現れ, これをEXAFSに相当する二次電子の弾性散乱による振動構造と分離することは不可能である。特に, 吸着系では清浄表面より大きな振幅の振動が現れるので, 解析の妨げとなることが予想される。仮に, この後方散乱で得られた振動構造を示すスペクトルに, EXAFS解析と同様なフーリエ変換を行うと, 結果として, Fig. 4の動径分布関数(RDF)を得る。変換の範囲は $E_k = 50 \sim 300$ eVであ

る。Fig. 4(a)は $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Ni}(001)$ の, (b)はNiOのRDFである。吸着系に対するRDFは, 1.64 Å, 2.62 Åに大きなピークを示し, 清浄表面に対しては1.10 Å, 2.04 Åにピークが現れる。このEELSの計算に用いたモデルでは, 吸着系の第一, 第二近接原子間距離は, それぞれ1.96 Å, 2.62 Åであり, 清浄表面では2.10 Å, 2.97 Åである。したがって, 得られたピークは原子間距離とは対応していないことが分かる。これは, 一次電子の弾性散乱による振動構造を二次電子のエネルギーの範囲でフーリエ変換しているため, この解析によって得られる値とモデルの原子間距離が一致しないのは当然であり, また, この値は変換範囲に依存している。このように後方散乱のスペクトルに現れる一次電子の弾性散乱による振動構造は, EXAFS解析と同様にフーリエ変換を行うと, あたかも, 二次電子の振動構造をEXAFS解析したときのようなピークが現れる。このようなことから, 後方散乱のEELSに対し, EXAFSと同じ解析手法を用いることは危険であることが分かる。

4. ま と め

O K-edge EELSの計算を吸着系 $p(2 \times 2)$, $c(2 \times 2)\text{O}/\text{Ni}(001)$ 及び清浄表面 $\text{NiO}(001)$ で行った。その結果, 以下の事柄が分かった。

(1) 二回の弾性散乱を考慮しても, その効果は大きくなく, 前方散乱ならば双極子近似が成立し, 後方散乱では, 弾性散乱による双極子遷移の回復が見られるが, 双極子近似は成立しない。

(2) 後方散乱において現れるスペクトルの振動をEXAFS解析するとRDFの原子間距離に近いところにピークを生じる場合がある。これは正確な解析の妨げになる。

(3) スペクトルの強度は, 後方散乱より前方散乱のほうが大きく, 後者ならば, 吸着系でも, 清浄表面と同じ強度のオーダーで測定を行える。

これらより, 前方散乱EELSは, 吸着系も含め, 固体表面の構造解析に適している。

〔文 献〕

- 1) T. Fujikawa, S. Takatoh and S. Usami: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 348
- 2) T. Fujikawa, S. Takatoh and S. Usami: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1683
- 3) T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 306
- 4) T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 1321
- 5) T. Fujikawa, T. Matsuura and H. Kuroda: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 348