電子線エネルギー損失スペクトルの 理論計算による解釈

溝口 照康* 田中 功**
足立 裕彦***

1. はじめに

電子を試料にあて、透過・散乱した電子のエネルギー損失スペクトルを測定する方法を電子線エネルギー損失分光法(EELS)と呼び、多くの場合、透過型電子顕微鏡(TEM)を利用して測定される。EELSは、約1000 eV以下のスペクトルを高いエネルギー分解能で測定することができ、LiやB, Cなどの軽元素の元素分析にも有効なツールである。しかしEELSのもっともユニークな特徴は、そのスペクトルに現れる吸収端近傍微細構造(ELNES)を分析することで、局所原子配列や化学結合の情報を与えてくれる点にある⁽¹⁾。

一般的なTEM-EELSシステムにおいて、EELS装置はTEM装置の下部に備え付けられている。試料を透過した電子線は、像観察用の蛍光板を開けることによりEELS装置に入り、エネルギー分光され、EELSスペクトルとして観測される。最新の電子顕微鏡を用いると、電子ビーム径0.5 nmでエネルギー分解能が0.5 eVというような測定も可能である。空間分解能やエネルギー分解能をさらに向上させる技術について多くの努力がなされており、ナノテクノロジー分野では不可欠な分析ツールである。

ELNESのような電子分光の解釈には従来、参照物質からのスペクトルと比較する、実験的な“指紋照合”が行われてきた。しかし、適切な参照物質が無い場合では、そのような解析法が無効である事は明白である。また指紋が大雑把に合致しても、状態を同定するための必要条件を満足するだけで

あり、十分条件とはならないことにも常に注意する必要がある。ELNESの理論スペクトルの適切な計算手段があれば、参照物質がなくとも実験結果を局所原子配列や化学結合状態という情報に変換することが可能である。そのような計算手法は、1)フィッティングパラメーターが含まれない第一原理計算であること、2)実験スペクトルの基本的特徴を良く再現することの2点を充足する必要がある。

2. ELNESの理論計算

酸化マグネシウム(MgO)から得られたEELSスペクトルを図1に示す。EELSスペクトルでは、試料でエネルギー損失を受けなかったゼロロスと呼ばれる強いピークの裾野に、エネルギーの順に、プラズモンロスとコアロスが現れる。ELNESはコアロスの吸収端から高エネルギー側30 eV程度の微細構造のことを言う。一般にTEMで測定されたEELSは、入射電子線からの散乱角がきわめて小さいために、内殻軌道から非占有軌道への電子の電気双極子遷移によって生じる。ELNESが従っている電気双極子遷移についての選択則は、方位量子数 l について $\Delta l = \pm 1$ になる。例えば、MgOのO-K端では内殻軌道のO1s軌道から非占有軌道のO mp軌道($m \geq 2$)への電子の遷移に、同様にMg-L₂₃端は、Mg2p軌道からMg ns, nd($n \geq 3$)軌道への遷移に対応している(ここで m, n は主量子数である)。ELNESの理論計算を行う場合においても、そのような電気双極子遷移に伴う吸収断面積(PACS)を計算する必要があるが、多くの場合、非

* 日本学術振興会特別研究員・京都大学大学院工学研究科材料工学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

** 京都大学助教授：京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

*** 京都大学教授：京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

Theoretical Calculation to Interpret Electron Energy Loss Spectra; Teruyasu Mizoguchi*, Isao Tanaka**, Hirohiko Adachi***(*JSPS Research Fellow, Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. **,**Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: electron energy loss spectroscopy, electron energy loss near edge structures, theoretical calculation, local atomic and electronic structures.

2002年11月7日受理

占有軌道での選択則を満足する部分状態密度(PDOS)で近似することができる。

現在、フィッティングパラメーターを用いずに電子の状態密度を求める第一原理電子状態計算法のほとんどは、一電子近似と局所密度近似(LDA)あるいは一般化勾配近似(GGA)のもとで行われている。計算手法としては様々な流儀のものが、それぞれ固有の名前を冠しているため、分かりづらいのも確かである。これらはまず、結晶の一部を取り出して計算を行うクラスター法と、スーパーセルを周期的境界条件のもとで計算するバンド計算法に大別できる。さらにそれらの計算手法は、基底関数の取り方で分類される。原子軌道関数を基底関数として組み合わせるLCAO法(分子軌道法)、原子核近傍の球内を原子軌道関数として球外の平面波基底関数にうまく接続させるAPW法、原子軌道関数を取り扱わなくても良いようにポテンシャルを工夫する擬ポテンシャル+平面波基底(PWPP)法などが代表的である。電子のPDOSを求める方法は、LCAO法では直接的であるが、平面波基底の場合は、原子軌道関数に投影する作業が必要になる。これを投影状態密度(ProDOS)と呼んでいる。部分状態密度と投影状態密度とは、数学的には同一である必要がないが、多くの場合、少なくとも定性的には一致する。

本稿ではまず、ELNESの理論計算を行う際に重要となる、内殻空孔効果と吸収断面積の計算について、第一原理クラスター分子軌道法を用いて説明する。また、古くからELNESやX線の吸収スペクトル(XANES)の解析法として用いられてきた多重散乱法についても述べている。その後、

図1 MgOからのEELSスペクトルと各ELNESが反映している電子遷移の模式図。

最近可能になりつつある、内殻空孔効果を取り入れた第一原理バンド計算法によるELNES理論計算について示す。

3. 第一原理クラスター計算法によるELNESの理論計算

(1) 内殻空孔効果

図2に示すように、内殻軌道から非占有軌道に電子が遷移した際、内殻空孔が生成することによって電子の感じる原子核からのポテンシャルが深くなる。このため、内殻励起損失過程で観測される非占有PDOSの形状は、電子遷移前の始状態(基底状態)とは一般に異なったものとなる。これを内殻空孔効果と呼び、ELNESの理論計算では、この効果を取り入れたうえで電子状態計算を行う必要がある。

内殻空孔効果を簡便に取り入れることのできる方法として古くから知られているのが、Slaterの遷移状態法である。図2に示すように、Slaterの遷移状態法では、内殻空孔0.5電子分、励起電子0.5電子分という始状態と終状態のちょうど中間の電子配置で計算を行う。この状態におけるエネルギー固有値の差が、遷移エネルギーの良い近似であることが証明されているが、内殻空孔効果を適度に取り入れた計算としても知られている⁽²⁾。

内殻空孔が理論スペクトルにどのような影響を与えるのか、MgOのO-K端を例として見てみる⁽³⁾。MgOからのO-K ELNESと、第一原理クラスター分子軌道法の一つであるDV-X α 法を用いて得られた理論計算の結果を図3に示す。先に説明したように、O-K ELNESにおいては、内殻のO1s軌道から非占有軌道のO2p軌道への電子遷移を観測している。そこでここでは、非占有軌道のO2p PDOSを理論

図2 内殻軌道から非占有軌道への電子遷移の模式図と、Slaterの遷移状態法による遷移エネルギー(ΔE)の評価。

図3 MgO O-K ELNES 理論計算，基底状態と遷移状態の理論スペクトルの違い。

スペクトルと近似している．計算には $(\text{Mg}_{62}\text{O}_{63})^{2-}$ クラスタを用いて行い，内殻空孔効果は Slater の遷移状態法により取り入れている．また，理論スペクトルの横軸，遷移エネルギーは，Slater の遷移状態におけるエネルギー固有値の差から求めた．基底状態における理論スペクトルの形状は，ピーク B と比較してピーク C の強度が強く出ている．それに対し，遷移状態においては各ピークの強度比が変化し，実験スペクトルに近くなることが分かる．各状態における最低非占有軌道 (LUMO) の波動関数を図 4 に示す．内殻空孔を中心の酸素原子 (O) に導入すると，電子の感じるポテンシャルが深くなり，波動関数が中心酸素 (O^*) 付近に局在している様子が分かる．ELNES ではこのように，基底状態とは異なった状態が測定されている．

(2) 吸収断面積

ELNES で観測されるのは，厳密には先に述べた PDOS や ProDOS ではなく，電気双極子遷移に伴う振動子強度に比例する吸収断面積 (PACS) あるいは非弾性散乱断面積である．PDOS や ProDOS は数学的には任意性のある量であるが，遷移確率を正確に計算した結果は基底関数の選び方に依存しない．また双極子禁制の遷移は値がゼロになるために，選択

図4 最低非占有軌道の波動関数の等高線図．(上)基底状態と(下)遷移状態．(中心酸素を含む(001)面)．

則を自然に取り入れることができるようになる．

図 3 の中で PACS と記してある計算スペクトルは，DV-X α 法で遷移確率を計算した結果である．この場合は，PDOS が PACS の良い近似となっている．一般に K 端や L_1 端のように p 軌道成分だけの PDOS を用いる場合には，PACS までの計算は必要ない場合がある．しかし，例えば L_{23} 端の場合には，s 成分と d 成分の和をとる必要があり，その重みが一般には異なるので，PACS を計算する必要がある．とくに，部分的に充たされた d 軌道や f 軌道が関与する場合には，その断面積はきわめて大きくなる．実験的には，これは white line として知られている．一例として，図 5 に正 8 面体の $(\text{MgO}_6)^{10-}$ と $(\text{NiO}_6)^{10-}$ についての L_{23} 端に相当する計算結果を示す．これらは同じ岩塩型構造を持つ MgO と NiO のモデルクラスターであり，クラスターの周囲にはマードリング場に相当する点電荷を格子位置に配置して DV-X α 分子軌道計算を行ったものである．図から分かるように Mg の場合に，空の 3s と空の 3d 軌道への遷移確率は

図5 MgO Mg-L₂₃ 端と NiO Ni-L₂₃ 端の計算スペクトル：PDOS と PACS の計算結果の比較.

大きくは変わらないのに対し、Ni の場合は空の 4s に比べて 3d 軌道への遷移確率はきわめて大きい。これは部分的に充たされた Ni の 3d 軌道が、Mg の 3d 軌道に比べて空間的な局在性が高いためである。

なお、ここで NiO の例をあげたが、実は Ni のような遷移金属 L₂₃ 端の計算においては、実験スペクトルを再現するためには電子間相互作用をあらわに取り入れなければならないことを強調しておく。本稿で述べているような一電子非相対論計算はそれら遷移金属 L₂₃ 端の定量的再現には無力である。そのような計算は、フィッティングパラメーターを用いた経験的計算を行うことが常套手段であったが、近年、相対論多電子計算が開発され、第一原理計算が可能になりつつある⁽⁴⁾。

4. 多重散乱計算による ELNES の理論計算

ELNES や XANES の理論計算には、これまで EXELFS や EXAFS 領域で使う散乱計算の類推から、多重散乱法が広く行われてきた。しかし、電子状態計算の精度が十分でなかったころには、一電子近似のもとでは励起状態のスペクトルが一般に再現出来ないと誤解されていた⁽⁵⁾。これまで述べてきたように、電子状態計算で実験スペクトルが再現できなかったのは計算技術の問題であった。一方で、多重散乱法による計算にも、励起電子がセルフコンシステント計算に含まれていないことや、計算に含まれるパラメーターへの批判もあった。最近公開された多重散乱法のプログラム FEFF8 では、電荷移行をセルフコンシステントに計算することが可能になり、パラメーターの任意性も小さい⁽⁶⁾。計算には、多重散乱を考慮する領域の半径(r_{MS})とセルフコンシステント計算を行う半径(r_{SCF})とが主たる入力変数となっている。図6には、MgO の Mg-K 励起端についての計算結果を示す。MgO の Mg-K 励起端の場合は、多重散乱を考慮する領域を

図6 多重散乱法による MgO の Mg-K 端の計算結果.

57原子ないし81原子程度にすれば、実験のスペクトルをままず再現していることが分かる。またスペクトル形状は、ある程度以上の領域でセルフコンシステント計算を行えば大きくは変化しないことが分かる。図7には L₂₃ 励起端についての計算結果を示す。MgO の場合は、実験結果との対応は悪くないが、SiO₂ の場合は、103原子まで考慮してセルフコンシステント計算を行っても実験との対応はあまり良くない。

以上の多重散乱法での計算は、セルフコンシステント計算の範囲を小さく限定すれば現在のパソコンでは短時間に終わる計算であり、便利な方法のひとつである。しかし化学結合などの電子状態に関する情報に変換するには、今後様々な系での経験の蓄積が必要となるだろう。

図7 多重散乱法によるMgOのMg-L₂₃端とSiO₂のSi-L₂₃端の計算結果。

5. 第一原理バンド計算法によるELNESの理論計算

(1) OLCAO法を用いた定量的な計算

以上、内殻空孔効果をSlaterの遷移状態法で簡便に取り入れることで、比較的簡単なクラスター計算でも定性的な実験スペクトルの再現が可能であることを示した。しかし最近、電子顕微鏡の入射電子のエネルギーにフィルターを設置して単色化するなど、ELNESのエネルギー分解能を向上させる技術が現実のものとなり、従来よりも微細なスペクトル構造が検出可能になってきている。このようなスペクトルを十分に利用するには、これまでのような定性的再現ではなく、微細構造の定量的再現が可能な理論計算手法が必要になる。次に、実験スペクトルの定量的な再現が可能な、第一原理バンド計算法の一つであるOLCAO法を用いたELNES理論計算について紹介する。

バンド計算においては、周期的境界条件のもとで計算を行う。そのような計算で内殻空孔効果を取り入れる場合、内殻空孔を導入した原子間の相互作用を無視できるぐらいに離す必要がある。そのような大きなスーパーセルを用いるバンド計算は従来困難であったが、近年は計算方法を選べば100～200原子程度のスーパーセル計算がパーソナルコンピュータで可能となった。その一例がOLCAO法である。OLCAO法では、基底関数として原子軌道関数をガウス関数を用いて表現しており、積分精度が高い。また、内殻空孔を導入する原子以外の内殻軌道はあらかじめ対角化されており、効率の良い計算が可能である⁽⁷⁾。OLCAO法によるウルツ鉱型窒化アルミニウム(AIN)N-K ELNESの計算結果を図8に示す。計算では、前章で述べたようなSlaterの遷移状態計算法は

図8 第一原理バンド計算の一つであるOLCAO法を用いて得られた、ウルツ鉱型AIN N-K端の計算結果：スーパーセルサイズ依存性。

用いておらず、始状態と終状態についての計算を独立に行い、遷移エネルギーの絶対値は両状態の全エネルギー差から求めた。またPACSも始状態と終状態の電気双極子遷移の行列要素を直接計算している。図8にみられるように、4原子からなるスーパーセルでは、実験スペクトルを十分再現出来ない。それに対し、72原子あるいは108原子のスーパーセルを用いることで、実験スペクトルを定量的に再現することができる。このような定量的再現が可能な高精度な計算手法を用いることで、これまで実験で求められていた“指紋照合”のための参照スペクトルを理論計算で得ることが可能となる。さらに、未知物質のELNES理論計算を行うことができるため、新奇な物質探索にELNESを応用することが可能となる。

(2) OLCAO法を用いた新奇物質からのELNES理論予測

AINは常温常圧でウルツ鉱型であるが、精密な薄膜合成法を用いると準安定相の閃亜鉛鉱型が、また高圧下では岩塩型に相変態することが知られている。窒化ケイ素におけるスピネル型結晶相など、常温常圧における平衡相とは異なる構造を有する新奇な結晶相は、新たな物性の発現が期待される⁽⁸⁾。しかし、このような新奇な物質は、大量合成出来ないことが多く、相の同定および分析においてTEMが有効な道具となる。

図9に各AIN多形の構造と、N-K ELNESを示す。実験スペクトルはウルツ鉱型構造のみ測定されている。それぞれ比較すると、ウルツ鉱型構造と良く似た構造の閃亜鉛鉱型AINからは、ウルツ鉱型AINと類似性の高いスペクトルが予測された。ピークDの形状が二つの相を識別するのに有効であることが分かる。閃亜鉛鉱型構造では、対称性の良い構造であるために、ピークDがシャープになる。また、構成元素が6配位となる岩塩型構造においては、ピークの立ち上がりが高エネルギー側にシフトし、またスペクトル形状

図9 AlN 多形の構造と、各多形からのN-K ELNES 理論予測。

も大きく異なると予測されている。

同様の計算をAl-L₂₃端, Al-K端においても行った(図10)。70 eVと低エネルギーに出てくるAl-L₂₃端では、最近のTEMを用いると露光時間1秒以下で良質のスペクトルを得ることができる。測定時にこのような理論予測のデータベースが手元にあれば、蛍光板を開け、ほぼ同時に測定されるELNES形状を、コンピューターディスプレイ上で確認するだけで簡略的な相の同定ができるのである。

(3) PWPP法を用いたELNES理論計算

平面波基底+擬ポテンシャル(PWPP)法は、近年に開発されたウルトラソフト型の擬ポテンシャルを用いることにより、他の第一原理計算法と比較して高速な計算が可能である。また、平面波基底関数を用いるので、原子に働く力を精度良く計算することができ、欠陥周辺の構造緩和なども正確に計算できる。そのような特徴を生かして欠陥の形成エネルギーやイオン化エネルギーを理論的に求めるなど、PWPP法は材料開発に積極的に利用されるようになってきている⁽⁹⁾。しかし、先に説明したようにPWPP法では、内殻軌道を擬ポテンシャルの中に取り込んでいるために、内殻空孔効果を実際に計算に取り入れることは難しい。そのような計算手法における、内殻空孔効果の近似的な取り入れ方について述べる。

PWPP法においても、近似的に内殻空孔効果を取り入れることは可能である。内殻電子が励起し、電子空孔が形成さ

図10 AlN 多形からのAl-L₂₃, Al-K 端の理論予測。

図11 PWPP法(VASPコード)を用いて得られた基底状態とZ+1状態のO(F)のp投影状態密度。

れた場合、原子核からの引力を強く受けることになる。この内殻空孔効果を、注目している原子の原子番号(Z)をプラス1することにより取り入れるのである。これを $Z+1$ 近似、あるいは等価内殻近似と呼ぶ。図11には、PWPP法の一つであるVASPコード⁽¹⁰⁾を用いてMgOのO-K ELNESの計算を行った結果を示す。スーパーセルは54原子のものを用いたが、このうち一つのO原子の Z を8から9として、F原子に変えたもの、すなわち $F_1Mg_{27}O_{26}$ を用いた。そしてF原子についてのp軌道への投影状態密度を求めた。基底状態においては、図3で示したクラスター法のとときと同様に、ピークBと比較してピークCの強度が強く出ている。それに対し $Z+1$ 近似における計算では、ピーク強度が変化し、実験スペクトルの概略を再現していることが分かる。もちろん、このような近似法では遷移エネルギーの評価はできないものの、内殻空孔をあらわに導入することのできない計算プログラムを用いる場合には便利な方法である。

6. お わ り に

本稿で紹介している電子状態計算の中で、OLCAO法は公開されていないが、DV- $X\alpha$ 法は公開されており、100原子程度のクラスターを用いた計算は、最近のパーソナルコンピュータでも十分可能である。DV- $X\alpha$ 法のプログラムは『はじめての電子状態計算』(三共出版)付属のCD-ROMから入手できる。遷移状態の計算方法は初心者向けでないために、ドキュメントに含まれていないが、Web上で公開されている。また、吸収断面積(PACS)を計算するプログラムも同Webに公開されている(<http://cms.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/adachi-all/XANES.htm>)。また、FLAPW法を用いた電子状態計算(WIENコード)⁽¹¹⁾もELNES/XANES解析に比較的広く用いられている。これについては文献をあげるにとどめる⁽¹²⁾。最近のWIEN2kでは、内殻空孔も導入することができるが、計算は本稿で述べた方法よりは重く、100原子程度のスーパーセルをパーソナルコンピュータで計算するのは現状では困難である。

本稿では述べなかったが、放射光によるX線吸収スペクトルにおけるXANESについても、全く同様の計算方法が適用できる。今後このような計算手法が実験と併用されて、さまざまな新しい成果を生みだしていくことを期待したい。

文 献

- (1) 倉田博基, 小林隆史: 電子顕微鏡, **30**(1995), 53-59; 田中功, 溝口照康, 吉矢真人, 岩田貴普, 小笠原一禎, 足立裕彦: 電子顕微鏡, **35** (2000), 221-229.
- (2) I. Tanaka and H. Adachi: Phys. Rev. B, **54**(1996), 4604-4608; I. Tanaka, H. Araki, M. Yoshiya, T. Mizoguchi, K.

- Ogasawara and H. Adachi: Phys. Rev. B, **60**(1999), 4944-4951.
- (3) T. Mizoguchi, I. Tanaka, M. Yoshiya, F. Oba, K. Ogasawara and H. Adachi: Phys. Rev. B, **61**(2000), 2180-2187.
- (4) K. Ogasawara, T. Ishii, I. Tanaka and H. Adachi: Phys. Rev. B, **64**(2001), 115413-1-115413-5.
- (5) 計算法の歴史的推移については、例えば P. Rez, J. Bruley, P. Brohan, M. Payne and L. A. J. Garvie: Ultramicroscopy, **59**(1995), 175-183; P. Rez, J. R. Alvarez and C. Pickard: Ultramicroscopy, **78**(1999), 175-183.
- (6) 多重散乱法 FEFF8 はアカデミックユーザであれば安価に入手できる。ELNES/XANES や EXELFS/EXAFS などのスペクトル解析専用で作られており、導入は比較的簡単である。(http://leonardo.phys.washington.edu/feff/).
- (7) S.-D. Mo and W. Y. Ching: Phys. Rev. B, **62**(2000), 7901-7907.
- (8) A. Zerr, G. Miehe, G. Erghiou, M. Schwarz, R. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll and R. Boehler: Nature, **400**(1999), 340; 田中 功, 大場史康, 吉矢真人, 巽 一敬, W. Y. Ching: 応用物理, **70**(2001), 1442-1446.
- (9) 田中 功, 大場史康, 森分博紀, 足立裕彦: セラミックス, **37**(2002), 423-429.
- (10) <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/Welcome.html> (アカデミックユーザであれば安価に入手可能)。
- (11) <http://www.wien2k.at/> (アカデミックユーザであれば安価に入手可能)。
- (12) G. Duscher, R. Buczko, S. J. Pennycook and S. T. Pantelides: Ultramicroscopy, **86**(2001), 355-362; C. Hébert-Souche, P.-H. Louf, P. Blaha, M. Nelhiebel, J. Luitz, P. Schattshneider, K. Schwarz and B. Jouffrey: Ultramicroscopy, **83**(2000), 9-16; K. Lie, R. Hoier and R. Brydson: Phys. Rev. B, **61**(2000), 1786-1794.

略 語

APW : Augmented Plane Wave
DV- $X\alpha$: Discrete Variational- $X\alpha$
EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy
ELNES : Electron energy Loss Near Edge Structure
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
EXELFS : Extended Energy Loss Fine Structure
FLAPW : Full potential Linearized Augmented Plane Wave
GGA : Generalized Gradient Approximation
LCAO : Linear Combinations of Atomic Orbitals
LDA : Local Density Approximation
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OLCAO : Orthogonalized Linear Combinations of Atomic Orbitals
PACS : Photo Absorption Cross Section
PDOS : Partial Density of States
ProDOS : Projected Density of States
PWPP : Plane-Wave Pseudo Potential
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure