

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	川崎 直彦
論文題目	電子エネルギー損失分光法と理論計算によるナノメートル領域での物質の電子構造、誘電的性質の解析		
(論文内容の要旨)			
<p>高速電子を物質に入射し透過電子のエネルギー分析を行う電子エネルギー損失分光法 (EELS) は、価電子や内殻電子の励起を通して物質の電子構造や誘電的性質を解析することができる。また、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を組み合わせることで、構造が同定された局所領域から高い空間分解能でスペクトルを測定することができる。近年、入射電子プローブの微細化に伴い、ナノメートルから原子分解能レベルの測定がなされるようになったが、得られたスペクトルから電子構造情報を抽出するには、理論計算を用いた解釈が不可欠となっている。</p> <p>本論文では、ナノメートル領域から測定された位置分解 EELS スペクトルの定量的な解釈を目的とし、第一原理計算によるスペクトルシミュレーションを通して、物質の電子構造や誘電的性質を解析した研究成果をまとめた。特に、高エネルギー損失領域においては内殻電子励起の吸収端微細構造を解析することにより、ニッケルシリサイドの局所電子状態の解明を行った。さらに、低エネルギー損失領域では金属ナノ粒子表面に励起される局在表面プラズモンの解析を行い、バルクとは異なるナノ粒子表面の誘電関数に関する知見を得た。</p>			
<b>内殻電子励起の吸収端微細構造によるニッケルシリサイドの解析</b>			
<p>ニッケルシリサイドは半導体デバイスのゲート電極として利用されるが、その電気伝導性は組成に依存する。組成と電子構造の関係を明らかにするために、組成の異なるニッケルシリサイド <math>\text{Ni}_2\text{Si}</math>、<math>\text{NiSi}</math> に対して <math>\text{Ni-L}_{2,3}</math> 殻および <math>\text{Si-L}_{2,3}</math> 殻励起スペクトルの吸収端微細構造を測定した。実験的に得られた微細構造の僅かな違いについて、第一原理バンド計算により得られた電子状態密度を用いて解釈を行った。その結果、微細構造の違いは、<math>\text{Ni-3d}</math> と <math>\text{Si-3d}</math>、<math>4p</math> 軌道間の相互作用の違いに帰属することができ、組成による電子構造の違いを微細構造変化として捉えることができることを明らかにした。次に、実際の半導体デバイスに利用される系として、<math>\text{Sb}</math> をドーピングした <math>\text{NiSi}</math> ゲート電極と <math>\text{SiO}_2</math> 酸化膜の界面における局所分析を行った。その結果、界面近傍には <math>\text{Sb}</math> の偏析層が生じており、それはゲート電極 <math>\text{NiSi}</math> 側に存在していることを明らかにした。さらに、偏析層から測定された <math>\text{Ni-L}_{2,3}</math> 殻励起の吸収端微細構造を第一原理バンド計算により解析した結果、偏析した <math>\text{Sb}</math> は <math>\text{NiSi}</math> 中の <math>\text{Si}</math> と置換し <math>\text{NiSb}</math> として存在しており、偏析層では <math>\text{Ni}</math> と <math>\text{Sb}</math> の原子間に弱い共有結合性が生じていることを明らかにした。</p>			
<b>三角形銀ナノ粒子の局在表面プラズモンの解析</b>			
<p>金属ナノ粒子の局在表面プラズモンの共鳴エネルギーは、ナノ粒子の形状やサイズに依存する。本論文では、サイズが異なる三角形を有する銀ナノ粒子の局在表面プラズモンに着目し、同一の単独ナノ粒子に対して STEM-EELS 法と STEM-CL (カソードルミネッセンス) 法によるスペクトル測定と実空間マッピングを高次モードまで行っ</p>			

た。その結果、EELSとCLで得られる局在表面プラズモンの共鳴エネルギーは僅かにシフトすることを見出した。ナノ粒子表面に誘起される電場分布を境界要素法により計算し、それを用いてEELSとCLスペクトルのシミュレーションを行い、4次までの高次の共鳴ピークのシフトについて考察を行った結果、両者の違いは銀ナノ粒子の誘電関数における摩擦項の効果により解釈できることを明らかにした。実験に用いた銀ナノ粒子はバルクの銀単結晶の誘電関数に比べて大きな摩擦項を有していることが明らかになり、局在表面プラズモンによる吸収と散乱特性から表面の誘電関数を評価できることを示した。

以上のように、本論文ではナノメートルの空間分解能で測定された位置分解EELSスペクトルに対し理論計算を用いて定量的に解釈することで、物質の局所電子構造や誘電的性質を解析できることを明らかにした。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

近年、材料の構造微細化やナノ材料の利用が進んでいるなか、それらを高い空間分解能で分析する手法が求められている。本論文では、ナノメートル領域における物質の局所電子構造や誘電的性質の解明を目指し、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) に組み込まれた電子エネルギー損失分光法 (EELS) による位置分解スペクトルの測定と理論計算による解析を行った。

EELS の高エネルギー領域の解析では、内殻電子励起の吸収端微細構造に着目し、ニッケルシリサイドの化学状態解析を行った。その結果、シリサイドの組成の違いが吸収端微細構造の変化として現れ、それは電子構造の違いにより解釈できることを明らかにした。さらに、半導体デバイスとして利用される Sb をドーブした NiSi ゲート電極と SiO<sub>2</sub>酸化膜界面に対して STEM-EELS 法を用いた位置分解測定を行い、界面近傍の Sb 偏析層の解析を行った。偏析層から測定された Ni-L<sub>2,3</sub>殻励起の吸収端微細構造を第一原理バンド計算により解析した結果、ドーパントは NiSb として偏析層に存在しており、Ni と Sb の原子間には弱い共有結合性が存在し、ゲート電極の電気特性に影響を与えていることを明らかにした。

一方、EELS の低エネルギー領域の解析では、価電子の集団的振動であるプラズモン励起に着目し、三角形状を有する銀ナノ粒子の局在表面プラズモン励起に適用し、STEM-EELS 法による高次モードまでの測定と共鳴ピーク強度の実空間マッピングを行った。さらに、EELS 測定した同一ナノ粒子に対して STEM-CL (カソードルミネッセンス) 法による発光スペクトルも測定し、EELS との比較を行った。その結果、EELS と CL では共鳴ピーク位置に違いがあることが見いだされた。境界要素法を用いた局在表面プラズモンの EELS および CL スペクトルの計算を行った結果、高次モードまでの両スペクトルの違いは、銀の誘電関数に仮定された摩擦項の効果によって統一的に解釈できることを明らかにした。すなわち、実験に用いた銀ナノ粒子の誘電関数は、銀結晶の誘電関数とは異なり、粒子表面のラフネスや結晶粒界等に起因する摩擦項が非常に大きいことが見いだされた。このように、局在表面プラズモンによる吸収と散乱特性を利用することにより、バルクとは異なるナノ粒子表面の誘電関数を評価できる可能性を示した点も本研究の成果となっている。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 1 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降