

学位論文の要約

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

氏名 川崎 直彦

1 章 序論

走査型透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning transmission electron microscopy) に付属した電子エネルギー損失分光法 (EELS : Electron energy-loss spectroscopy) は、ナノメートル以下の空間分解能で、元素組成だけでなく電子構造や誘電的性質についての情報を得られる測定手法である。そのポテンシャルの高さゆえに、様々な分野への応用が期待されているが、解釈の難しさに起因して限定的にしか利用されていないのが現状である。本研究では、EELS スペクトルに他の実験手法や理論計算を組み合わせ、従来よりも詳細な情報を引き出し、ナノメートルオーダーで起きる様々な物理現象の解明を試みた。

2 章 高エネルギー損失領域 EELS

高エネルギー領域の EELS では、内殻準位から非占有軌道への電子励起を観測しており、組成分析や指紋照合的な状態分析は一般的に行われているが、電子のエネルギー状態や結合状態などの物性に関する詳細な情報を引き出すには第一原理バンド計算を併用する必要がある。実験スペクトルは非占有軌道の情報のみを反映するが、本研究では、理論計算を組み合わせ、価電子帯の情報をも解析することで、電子状態・結合状態について詳細な知見を得ることを試みた。2-3 節では、 Ni_2Si , NiSi の Ni-L_3 , $\text{Si-L}_{2,3}$ EELS 実験スペクトルが理論スペクトルとよく一致することを確認した上で、計算で得られた非占有軌道の電子状態密度を使って、実験スペクトル中の各ショルダーの帰属を行った。ここで、 Ni_2Si では、 Ni-3d と Si-3d , $4p$ 軌道間に相互作用がある様子が認められた。さらに、物性に対してより直接的な価電子帯の電子状態密度を用いて、 Ni_2Si , NiSi , NiSi_2 の間で、 Ni_2Si が最も Ni-Ni 原子間の結合が強く、かつ、 Ni-Si 原子間の共有結合性も最も強いと結論づけることができた。次に、2-4 節では、実際の半導体デバイスにより近い系として、 Sb ドープ NiSi (ゲート電極) / SiO_2 (ゲート絶縁膜) 界面において、EELS 実験スペクトルの取得と結合状態の解析を行った。まず、STEM-EDX 組成分析を用いて NiSi/SiO_2 界面近傍に Sb が偏析していることを確認した。次に、 NiSi/SiO_2 界面で取得した Ni-L_3 EELS 実験スペクトルが持つショルダー

構造は、NiSi 型 NiSb の理論スペクトルによって再現できたため、界面の Sb は NiSi 層側に存在し、NiSi の Si 原子と置換することによって存在すると結論づけた。さらに、NiSb の電子状態密度から、Sb 偏析層において Ni-Sb 原子間に弱い共有結合性が存在していることも示唆された。このような、不純物元素の詳細な偏析位置と結合状態は、巨視的な測定手法では考察することは難しく、STEM-EELS および第一原理バンド計算を用いて初めて得られた成果であると言える。

3 章 低エネルギー損失領域 EELS

価電子の集団的振動であるプラズモンを EELS で検出できることは古くから知られているが、STEM-EELS の空間分解能を生かした、金属ナノ粒子の局在表面プラズモンについての研究成果が 2007 年以降多く報告されてきた、一方で、電子線照射による試料からの発光を観測するカソードルミネッセンス (CL) 法を用いても局在表面プラズモンを観測することができ、EELS と同様の研究が報告されてきた。過去の報告は、プラズモンの共鳴エネルギーの、ナノ粒子の形状・サイズに対する依存性を調べたものが大半であり、物理現象のメカニズムまでを考察するような報告は少なかった。近年になってようやく、EELS と CL で得られるデータの違いはナノ粒子の誘電関数に起因することが報告されたが、その報告は、局在表面プラズモンの最低次のモードに限定したものであったため、現象を十分に理解するには、EELS と CL の違いを高次のモードまで含めてさらに系統的に調べる必要があった。そこで、本研究では、三角形 Ag ナノ粒子に対して STEM-EELS と CL の実験データを取得し、理論計算を併用して、高次のモードまで含めた両手法のピークの差異について考察し、局在表面プラズモンで起きている現象の理解を試みた。実験では、低次のモードでは、CL ピーク位置は EELS よりも高エネルギー側へシフトしたのに対し、高次のモードでは CL ピーク位置が EELS よりも低エネルギー側に認められた。理論計算の結果から、最低次と 2 番目のモードでは、Ag の誘電関数における摩擦項の効果によって CL が EELS よりも高エネルギー側へシフトすることを定性的に説明することができた。一方、高次のモードでも、摩擦項の効果によって EELS, CL 間のスペクトルの差異を説明することができ、摩擦で電子の振動が妨げられたことに起因する CL 強度の相対的な低下、および、モード間でのミキシングによって、ピークシフトが起きたように見えることを解明できた。モードによってピークシフトの方向が逆になるという実験結果であったが、いずれの場合も、Ag の誘電関数における摩擦項の効果に起因すると結論づけることができた。また、実験に用いた Ag ナノ粒子の誘電関数は、Ag の元来の誘電関数とは異なり、摩擦項が非常に大きいこと、そして、局在表面プラズモンによる吸収と散乱特性から、バルクとは異なる表面の誘電関数を評価できる可能性を示せたことも、本研究の成果である。