

学位論文の要約

氏名 山口 睦

題目 吸収端微細構造の局所方向依存性と内殻ホール効果の解明

第1章 緒言

走査型透過電子顕微鏡(STEM)と電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせたSTEM-EELS法は、空間分解能およびエネルギー分解能の向上により、現在では局所領域の電子状態解析に広く用いられている。EELSスペクトルのうち、内殻電子から伝導帯への電子遷移により表れる微細構造(ELNES)は、局所領域の非占有状態密度の情報をもたらす。旧来は難解であったELNESの解釈も、計算機の高速度により精密な電子状態計算が容易となり、シミュレーションによるELNESの解析も飛躍的に進歩している。ただし、内殻に生成したホールによる引力ポテンシャル(内殻ホール効果)を理論計算においては考慮する必要がある。内殻ホール効果は物質によって異なるため、物質に適した計算と解釈を行う必要があるが、これまでのELNESの測定やシミュレーションの対象の多くは無機材料であり、本研究で対象にした有機結晶のELNESの研究例はない。一方、材料の先進機能化・複雑化に伴い、原子レベルの分解能で結合の方向依存性を測定する手法が求められている。本研究では、STEM-EELS法によって得られる内殻励起スペクトルのELNESにおいて、その局所方向依存性の検出と内殻ホール効果の解明を目的とした。

第2章 EELSの原理と測定のための実験装置

EELSの物理的基礎を与える高速電子の物質による非弾性散乱の一般論を述べた後、内殻電子励起スペクトルに現れる吸収端微細構造(ELNES)の原理について解説した。その後、第一原理バンド計算によるELNESのシミュレーションについて、補強平面波+局所軌道(APW+lo)法をベースとした電子構造計算とELNESのシミュレーションについて述べた。最後に、STEMの原理とHAADF-STEM法の原理、EELS分光器、モノクロメーターといった、本研究の実験に用いたSTEM-EELS測定装置について解説した。

第3章 角度選択STEM-EELS法によるSrTiO₃の酸素K殻吸収端微細構造の局所方向依存性の解明

結晶の界面や欠陥領域、表面近傍では局所構造の対称性が低下するため、そのような領域に存在する特定原子サイトの化学結合状態は異方性を示すと考えられる。そのため、原子分解能で電子状態の方向依存性を探索する手法が求められている。SrTiO₃は立方晶のペロブスカイト結晶であり、単位格子中の6個の酸素原子が八面体的にチタン原子に配位しており、全ての酸素原子は結晶学的に等価であるが、酸素2p軌道とTi3d軌道によって形成されたTi-O結合は方向性を有する。STEM-EELS法は原子分解能でHAADF像を取得しながらEELSを測定することが可能であるが、原子分解能を得るためには大きな収束角を有する入射電子プローブを必要とするため、結合の方向依存性を示す角度分解スペクトルを得ることは困難である。本章では、SrTiO₃について酸素K殻ELNESのシミュレーションから、非弾性散乱の角度分布を理論的に計算し、その結果から、軸外に小さな入射絞りを入れて運動量移送の方向を選択することで、大きな収束角を有するSTEM-EELS測定でも電子状態の方位依存性が検出可能になることを予測し、実証実験を行った。

前述の通り、STEM-EELS法は入射プローブの大きい集束半角を用いるため、角度分解能はTEMによる測定よりも劣るが、入射絞りを光軸外に配置することで、酸素原子サイトの結合方向に依存したELNESのわずかな強度変化が検出できることが予想できる。このことから、軸外入射絞りをを用いた新規のSTEM-EELS測定手法の可能性を探るため、第一原理計算を用いてSTEM-EELSによる非弾性散乱の角度分布マップの計算を行った。

各酸素原子サイトについて酸素 K 殻 ELNES の散乱角度分布マップから、O カラム上に投影されたサイトでは、Ti-O 結合方向に応じてエネルギー毎に異なる強度分布を示すことが分かった。これは、ELNES の各ピークに寄与する遷移の遷移行列要素において、終状態の $2p$ 軌道が指向した方向の角度分布は強度が強く、それと垂直方向の角度分布は強度の減衰が早くなるためと解釈した。このことから、STEM のような大きな集束角で入射した場合でも、終状態の方向依存性が各ピークの強度変化として検出できることを示唆している。この散乱角度分布マップを基に、軸外入射絞りのシフト量の適正值を決定した。

STEM-EELS 測定では、原子分解能 HAADF 像を観察しながら特定原子サイトを選択しつつ、軸外入射絞りをを用いて電子状態の方向依存性を検出する新規の測定法により、 SrTiO_3 中の酸素サイトによって異なる ELNES が得られ、 SrTiO_3 の σ^* 結合の方向依存性を初めて直接検出することに成功した。実験結果の正当性を確認するために、計算スペクトルと比較したところ、実験スペクトルとの良好な一致を示し、局所方向依存性の解明に本手法が有効であることを実験的にも証明した。

第 4 章 CuPc 結晶の炭素 K 殻 ELNES と内殻ホール効果の関係の解明

炭素 K 殻励起は、他の吸収端と比較して内殻ホール寿命によるスペクトルの広がり小さいため、モノクロメーターによるエネルギー分解能の向上は、炭素 K 殻 ELNES に対して極めて有効である。そのため、モノクロメーターを組み込んだ STEM-EELS 法は、有機結晶における炭素 K 殻 ELNES の解析に大きく寄与すると期待されている。本章では、銅フタロシアニン(CuPc)結晶とその塩化物(CuPcCl_{16})の炭素 K 殻 ELNES について、モノクロメーターを搭載した STEM-EELS 測定を行い、その電子状態解析を行った。

第一原理バンド構造計算では内殻ホール効果を考慮するため、独立な 4 つの炭素原子サイトにそれぞれ内殻ホールを導入して電子状態計算を行った。また、炭素の $1s$ 電子を 1 個減らし価電子帯に電子を追加する計算(full core-hole)と、0.5 個分の内殻ホール(half core-hole)を取り入れた計算を行い、有機結晶に特徴的な内殻ホール効果について検討を行った。half core-hole 計算で得られたスペクトルは、実験スペクトルと良好な一致を示し、有機結晶に特徴的な内殻ホール効果が見出された。

内殻ホール効果による炭素 K 殻 ELNES の変化について部分状態密度(PDOS)解析を行い、ホール導入サイトでは新たな電子状態が生じる一方で、ホールを導入していない等価な炭素サイトでは PDOS の形状が保たれることが分かった。さらに、PDOS に寄与する電荷密度の実空間分布から、基底状態で電荷密度が強く局在化した炭素サイトは内殻ホールの効果を受けやすいという、内殻ホール効果のサイト依存性を明らかにした。

CuPcCl_{16} についても同様に、炭素 K 殻 ELNES から電子状態解析を行い、 CuPcCl_{16} における高エネルギー分解能炭素 K 殻 ELNES の解釈と塩素置換による電子構造の変化を考察した。 CuPc の ENLES との違いは、主に塩素置換による吸収端の閾エネルギーが増加によると帰属した。また、電荷密度の空間分布は CuPc のそれよりも、より複雑なものとなっていることが明らかとなった。さらに、 CuPcCl_{16} について方位の異なる単結晶から STEM-EELS 測定を行い、方位依存した計算 ELNES との比較を行うことで、運動量移送と分子面の配向方向に依存する炭素 K 殻 ELNES の方位依存性を明らかにした。

第 5 章 総括

本研究により、STEM-EELS 法によって得られる内殻励起スペクトルの微細構造において、第一原理バンド計算に基づくスペクトルの理論計算を用いた局所方向依存性の検出のための新規のスペクトル計測法の提案とその実証した。また、有機結晶の炭素 K 殻 ELNES について、電荷密度の実空間分布を用いた新しい解釈法により内殻ホール効果の影響を明らかにした。