

放射光軟 X 線分光による 軽元素材料の精密状態分析

村松 康 司*

1. はじめに

内殻励起にともなう X 線の吸収と発光はそれぞれ伝導帯(非占有軌道)と価電子帯(占有軌道)の電子状態情報を含むため、これらをプローブとする X 線発光・吸収分光法は機能材料の有力な精密状態分析手法になる。X 線吸収分光(XAS: X-ray absorption spectroscopy)と X 線発光分光(XES: X-ray emission spectroscopy)の電子遷移過程および、それぞれに対応するスペクトルの概念図を図 1 に示す。これらは電気双極子遷移であるため、選択則にしたがう。例えば炭素や酸素などの軽元素を例にとれば、1s 軌道電子は X 線吸収により非占有 2p*軌道に遷移し、この X 線吸収スペクトルを測定すれば伝導帯の 2p*軌道成分のみを解析できる。つづく X 線発光は価電子帯の 2p 軌道電子が 1s⁻¹ 空孔に遷移する際に放出されるものであるから、X 線発光スペクトルを測定すれば価電子帯の 2p 軌道成分のみを解析できる。勿論、X 線は元素に固有なエネルギー領域で吸収・発光するため、X 線発光・吸収分光法は元素選択的かつ軌道選択的に価電子帯と伝導帯の電子状態情報を与える。XAS は伝導帯の状態を反映する X 線吸収端構造(XANES: X-ray-absorption near-edge structure)と、光電子波の干渉から生じる広域 X 線吸収微細構造(EXAFS: extended X-ray-absorption fine structure)に大別されるが、状態分析では主として XANES を測定する。通常 XES は蛍光 X 線に相当するが、励起線に単色放射光を利用する場合は励起エネルギーを任意に選択することができ(選択励起)、特に吸収端近傍の励起では多様な X 線散乱が観測される。ここでは蛍光 X 線と X 線散乱を含めた広義な用語として X 線発光を用いる。

軽元素の内殻軌道エネルギーは数十 eV~数 keV である。したがって、軽元素の状態分析にはこのエネルギー領域に相当する軟 X 線を利用する。ただし、XAS 測定にはエネルギー幅が広い連続光源が必要で、XES 測定には軽元素の微弱な X 線発光を十分な強度で誘起できる高輝度光源が必要である。勿論、スペクトル微細構造を詳細に識別できるだけの

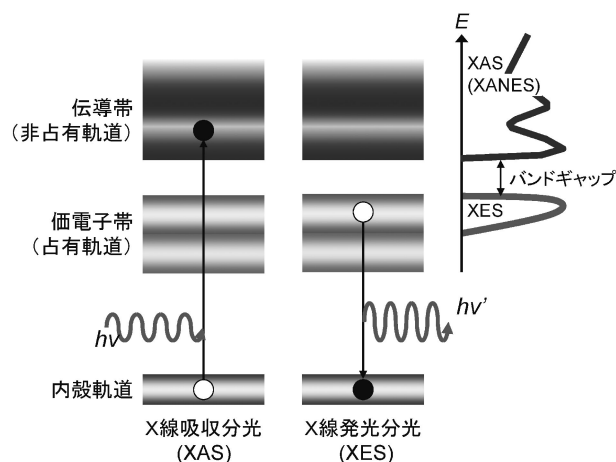


図 1 X 線吸収分光と X 線発光分光の電子遷移過程。

高分解能分光が必要であり、そのためにも高輝度な光源が必要である。このような条件を満たす軟 X 線光源としてシンクロトロン放射光(以下、放射光と記す)が利用される。

本稿では、放射光軟 X 線発光・吸収分光法を用いた軽元素材料の精密状態分析事例として、ホウ素注入ダイヤモンドの局所構造解析を紹介する。

2. 放射光軟 X 線発光・吸収実験

一般に、測定試料に放射光軟 X 線を照射すると試料から電子と X 線が放出される。放出電子を電子エネルギー分析器で分光すれば X 線光電子分光となり、分光した電子をとらえながら入射光のエネルギーを走査すると部分電子収量(PEY: partial electron yield)XAS となる。また、試料を電流計と結線すれば、放出電子を補填するように試料に電流が流れる。この試料電流は全ての放出電子量に相当することから、これをとらえて入射エネルギーを走査すれば全電子収量(TEY: total electron yield)XAS となる。TEY 法は試料電流を計測するだけで簡単に X 線吸収スペクトルを得ることが

* 兵庫県立大学大学院教授；工学研究科物質系工学専攻(〒671-2201 姫路市書写2167)
Electronic/chemical State Analysis of Light Element Materials Using Synchrotron-Radiation Soft X-ray Spectroscopy; Yasuji Muramatsu (Department of Materials Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji)
Keywords: soft X-ray emission, soft X-ray absorption, synchrotron radiation, electronic structure, boron-doped diamond
2013年7月29日受理[doi:10.2320/materia.52.558]

できるため、軟 X 線の XAS 測定で多用される。なお、軟 X 線励起によって試料表面から放出される電子の脱出深さは数 nm であるため⁽¹⁾、TEY-XAS は試料表面から数 nm の深さまでを観測する表面近傍の分析手法である。一方、放出 X 線(主に蛍光 X 線)を X 線分光分析器で分光すれば XES である。ここで分光した単色蛍光 X 線をとらえて入射光エネルギーを走査すれば部分蛍光収量(PFY: partial fluorescence yield)XAS となり、蛍光 X 線を分光せずに検出すれば全蛍光収量(TFY: total fluorescence yield)XAS となる。

筆者は米国 Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL)の放射光施設 Advanced Light Source (ALS)を常用して XES・XAS 測定を行っている。XAS 測定で使うビームライン BL-6.3.2⁽²⁾と XES 測定の BL-8.0.1⁽³⁾のビームライン構成図を図 2 に示す。BL-6.3.2 は偏向電磁石を光源とし、4 枚の不等間隔刻線回折格子を搭載した斜入射分光器により 50~1300 eV 領域の単色軟 X 線を利用できる。本来、BL-6.3.2 は光学素子の反射率測定用に開発されたビームラインであるが、反射率測定装置が XAS 測定にも対応できる自由度の高い設計になっている。BL-8.0.1 はアンジュレータを光源とする高輝度ビームラインである。ビームラインエンドにはローランド円マウントの回折格子 X 線分光分析器

が据えられている。3 枚の回折格子を選択することにより、40 eV~1 keV 領域の高分解能 XES 測定ができる。

3. ホウ素注入ダイヤモンドの精密状態分析

ダイヤモンドはバンドギャップが 5.5 eV の絶縁性物質であるが、不純物の注入により電子放出源や高速・パワーデバイス材料としての利用が期待されている。特に、ホウ素注入ダイヤモンドはホウ素注入量によって p 型半導体から金属的な状態にまで電気特性の制御が可能であることに加え、高濃度注入によって超伝導性を示すことが発見され⁽⁴⁾、次世代電子デバイス材料として活発に研究されている⁽⁵⁾⁻⁽¹¹⁾。ホウ素注入ダイヤモンドの開発では、ホウ素原子の局所構造を決定して電気特性に及ぼす影響を把握することが重要であるが、従来の実験室系分析手法では容易でない。これに有効な分析手法が高輝度放射光を用いた軟 X 線蛍光・吸収分光法であり、以下では本法で解析したホウ素注入ダイヤモンドの局所構造について説明する⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。

ホウ素注入ダイヤモンド試料は、単結晶ダイヤモンド基板の上にメタン、水素、ジボランからなる原料ガスのプラズマ CVD で成膜されたエビ膜である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。膜厚は 0.2~1.5 μm で、ホウ素濃度は 77~71000 ppm に変化させた。各試料の電気抵抗率は、ホウ素濃度が 77 ppm と 920 ppm の試料でそれぞれ 23 Ωcm と 0.1 Ωcm であり、いずれも半導体である。一方、ホウ素濃度が高い 71000 ppm の試料の電気抵抗率は 0.01 Ωcm であり、金属的である。XES・XAS 測定は ALS のアンジュレータビームライン BL-8.0.1 で行った。

BK 領域と CK 領域におけるホウ素注入ダイヤモンド試料の XES と XANES を図 3 に示す。選択則より、B, C とともに XES は価電子帯の 2p 軌道成分を反映し、XANES は伝導帯の 2p*軌道成分を反映する。スペクトル形状で注目すべきは XANES である。なお、XANES は PFY 法と TEY 法で測定したが、ここではバルク状態をより敏感に反映する PFY-XANES に注目する。BK-XANES では、ホウ素濃度が低い 77 ppm と 920 ppm の半導体的試料において 185.1 eV にピークが現れ、これは BK-XES ピークの高エネルギー端直上に位置することから、アクセプター準位であると推察でき

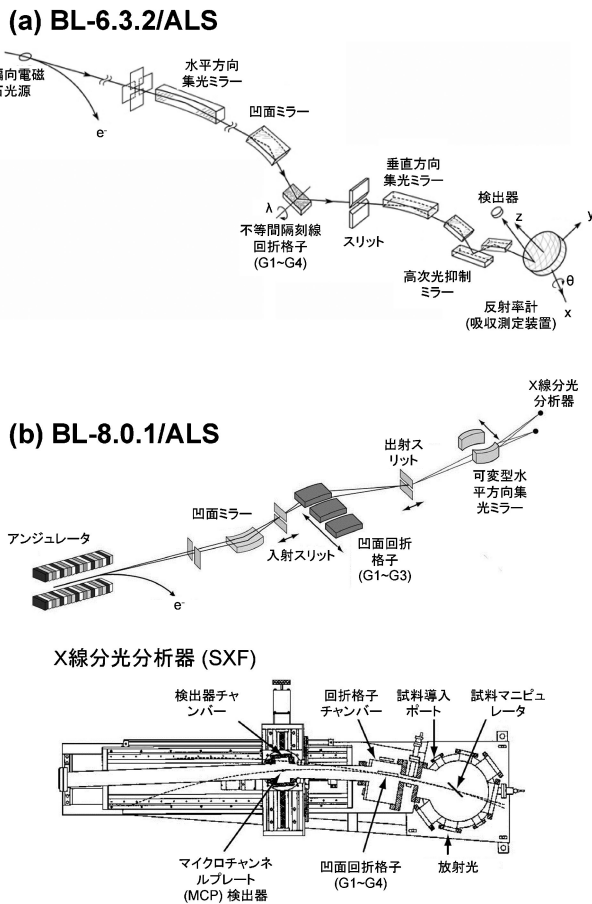


図 2 Advanced Light Source(ALS)のビームライン BL-6.3.2(a)と BL-8.0.1(b)のビームライン構成図。

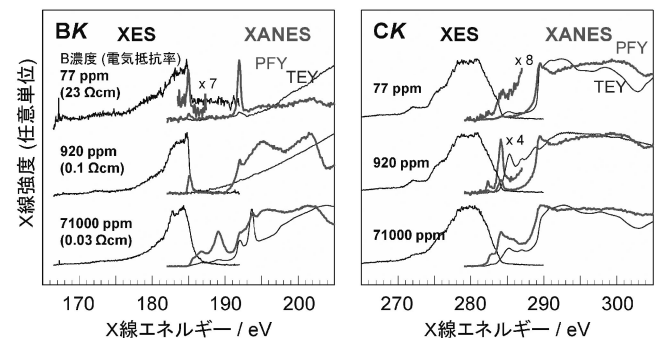


図 3 BK 領域と CK 領域におけるホウ素注入ダイヤモンドの XES と XANES。

る。一方、高濃度な71000 ppmの金属的試料には185.1 eV付近から高エネルギー側に向かって立ち上がる連続構造が現れ、価電子帯と伝導帯が交差してバンドギャップが閉じる。CK-XANESでは、半導体的な低濃度ホウ素注入試料が282.5 eVと284 eVにピークを示す。前者のピークはXESの中に位置し、後者はXESピークの高エネルギー端直上に位置することから、これらのピークはアクセプター準位であると推察できる。一方、金属的な高濃度ホウ素注入試料のCK-XANESは282.5 eVから高エネルギー側に向かって連続構造をとり、これはXESと交わることから、マトリクスである炭素もホウ素と同様にバンドギャップが閉じる。

このように低濃度ホウ素注入ダイヤモンドと高濃度ホウ素注入ダイヤモンドでは、ホウ素、炭素ともにXES・XANES形状に明瞭な差異が観測された。このスペクトル形状から両者の局所構造を明らかにするため、第一原理計算であるDiscrete Variational (DV)-X α 分子軌道法⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾を用いて理論解析した。具体的には、適当なクラスターモデルの電子状態密度(DOS: density of states)を算出し、XES・XANESを再現するクラスターモデルを探索した。

(1) 低濃度ホウ素注入ダイヤモンドの局所構造解析

ホウ素濃度が77 ppmと920 ppmの半導体的な低濃度ホウ素注入ダイヤモンドを解析する。図4(左)にDV-X α 計算の基盤となるダイヤモンドクラスターモデルを示す。これは中心炭素原子から等方的にsp³炭素で拡張し水素終端したC₁₄₇H₁₄₈クラスターをベースとする。低濃度ホウ素注入ダイヤモンドのクラスターモデルとして、中心炭素原子(1Cと表記)に隣接する炭素原子をホウ素原子(B)で置換した。なお、1Cの他方の隣接炭素原子を2Cと表記した。DV-X α 計算でB、1C、2Cの占有軌道と非占有軌道のDOSを算出し、これに0.5 eV幅のローレンツ関数を重畳してスペクトル描画した。図4(右)にBの占有および非占有DOSをそれぞれBK-XESとBK-XANESと比較して示す。占有B2p-DOSは

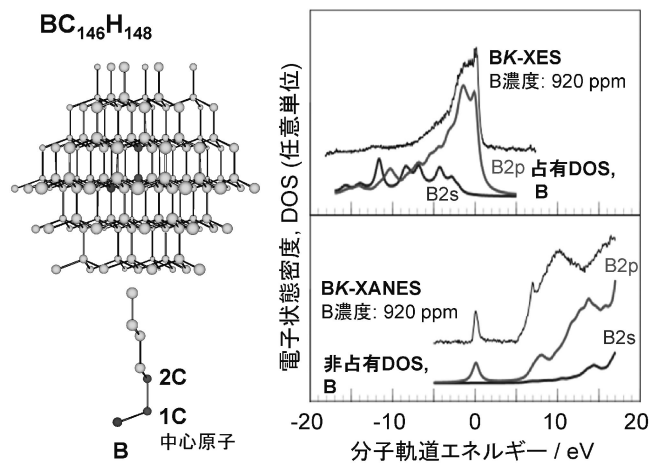
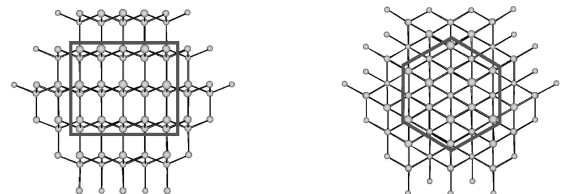


図4 低濃度ホウ素注入ダイヤモンドのクラスターモデルBC₁₄₆H₁₄₈(左)と、Bの占有および非占有DOS(右)。

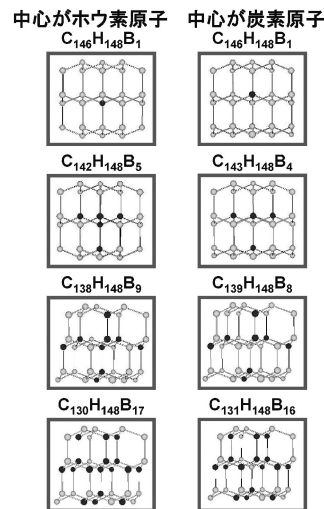
BK-XES形状をほぼ再現し、左図で示したホウ素の置換モデルが妥当であることを示唆する。さらにB2s-DOSとの比較からXESの低エネルギー側はB2p-B2sの軌道混成に起因することがわかる。非占有B2p*-DOSには0 eV付近にピークが現れ、このピークから約6 eVで立ち上がる連続帯まではピークが無いギャップとなり、BK-XANESをほぼ再現した。したがって、このBK-XANESの解析からも置換モデルの妥当性が示された。さらにこの計算から、BK-XANESで観測された185.1 eVピークはB2p*軌道のアクセプター準位であると確認できた。なお、CK-XANESも1Cと2Cの非占有C2p*-DOSで再現できた。ホウ素と結合する1Cの非占有C2p*-DOSにはB-C結合で形成されるアクセプター準位が現れ、C2にもC1の電子状態が反映されてアクセプター準位が形成された。ただし、1Cと2CではC1s軌道にエネルギーシフトが生じ、この内殻シフトによってCK-XANESに2つのアクセプター準位が出現したと説明できる。

以上より、半導体的な低濃度ホウ素注入ダイヤモンドでは、ホウ素原子は炭素原子と置換してダイヤモンドに置換固溶すると結論できた。解析の詳細は既報⁽¹³⁾を参照されたい。

(a) ダイヤモンドクラスターモデル, C₁₄₇H₁₄₈



(b) ホウ素置換モデル



(c) ホウ素クラスターモデル

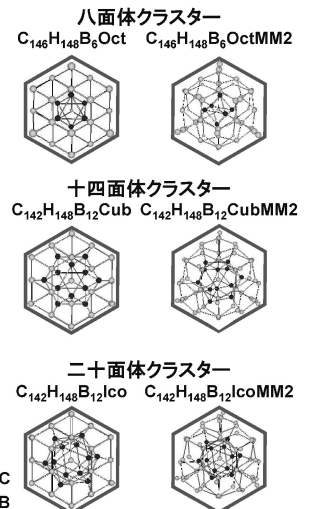


図5 高濃度ホウ素注入ダイヤモンドのクラスターモデル；基盤のダイヤモンドクラスターモデル(a)、ホウ素置換モデル(b)、およびホウ素クラスターモデル(c)。

(2) 高濃度ホウ素注入ダイヤモンドの局所構造解析

ホウ素濃度が71000 ppmの金属的な高濃度ホウ素注入ダイヤモンドを解析する。解析に用いたクラスターモデルを図5に示す。基盤となるダイヤモンドクラスターモデルは図4(左)に示したものと同一C₁₄₇H₁₄₈であり、この中央部に複数個のホウ素原子を導入した。具体的には、炭素原子をホウ素原子で置換する置換モデルと、ダイヤモンド結晶の格子欠陥に籠状ホウ素クラスターを挿入するホウ素クラスターモデルを設定した。置換モデルでは、クラスター中心がホウ素原子と炭素原子の二通りを考え、中心原子から等方的にホウ素原子を最大17個まで順次置換した。ホウ素クラスターモデルでは、八面体B₆クラスターを挿入したモデル(C₁₄₆H₁₄₈B₆Oct)と、十四面体B₁₂クラスターを挿入したモデル(C₁₄₂H₁₄₈B₁₂Cub)および二十面体B₁₂クラスターを挿入したモデル(C₁₄₂H₁₄₈B₁₂Ico)を考えた。これらはOhmoriら⁽¹⁹⁾が提案した高濃度ホウ素注入シリコンのホウ素クラスターモデルを参考にした。また、ホウ素クラスターの挿入による格子緩和を考慮して、これらのクラスターモデルを分子動力学MM2法で構造安定化させたモデル(C₁₄₆H₁₄₈B₆OctMM2, C₁₄₂H₁₄₈B₁₂CubMM2, C₁₄₂H₁₄₈B₁₂IcoMM2)も設定した。

置換モデルにおける中心ホウ素原子と中心炭素原子の占有・非占有DOSを図6に示す。中心ホウ素原子の非占有B2p*-DOSは、ホウ素原子が1, 5, 9, 17個の順で増加しても0 eV付近の局在化したアクセプター準位が増大するのみで、BK-XANESで観測された連続構造を示さない。同様に、中心炭素原子の非占有C2p*-DOSもホウ素原子数が16

個まで増大してもアクセプター準位が増大するのみで、CK-XANESの連続構造を再現しない。したがって、高濃度ホウ素注入ダイヤモンドのホウ素原子はこのような置換モデルでは説明できない。

ホウ素クラスターモデルにおけるホウ素原子とこれに隣接する炭素原子の占有・非占有DOSを図7に示す。ホウ素クラスターを格子欠陥に挿入した3つのモデルの非占有B2p*-DOSは、いずれも0 eV付近から続く連続構造を示し、占有B2p-DOSと交差した。これは交差するBK-XESとBK-XANESの形状をほぼ再現する。さらに、これら3モデルの非占有C2p*-DOSも連続構造を示し、占有C2p-DOSと交差した。これもCK-XESとCK-XANESをほぼ再現した。一方、MM2で構造安定化したモデルでは、非占有B2p*-DOSも非占有C2p*-DOSも連続構造が消失し、局在化したアクセプター準位が0 eV付近に形成された。これは格子緩和により置換固溶に近いB-C結合が形成されたためと考えられる。勿論この形状はXANESを再現しない。なお、八面体B₆クラスター、十四面体B₁₂クラスターおよび二十面体B₁₂クラスター単体の非占有B2p*-DOSは連続構造を示さないことを確かめた。つまり、高濃度ホウ素注入ダイヤモンドが呈するBK-XANESとCK-XANESの連続構造は、B₆やB₁₂などのホウ素クラスターがダイヤモンドの格子欠陥に挿入される局所構造で説明できる。ここでは、ダイヤモンド結晶格子を保持する炭素原子とホウ素クラスター間の軌道混成によって微細構造をもつ連続的な伝導帯が形成される。このような局所構造は、前述した高濃度ホウ素注入シリコンの局所構造⁽¹⁹⁾と一致する。また、Turnerら⁽²⁰⁾

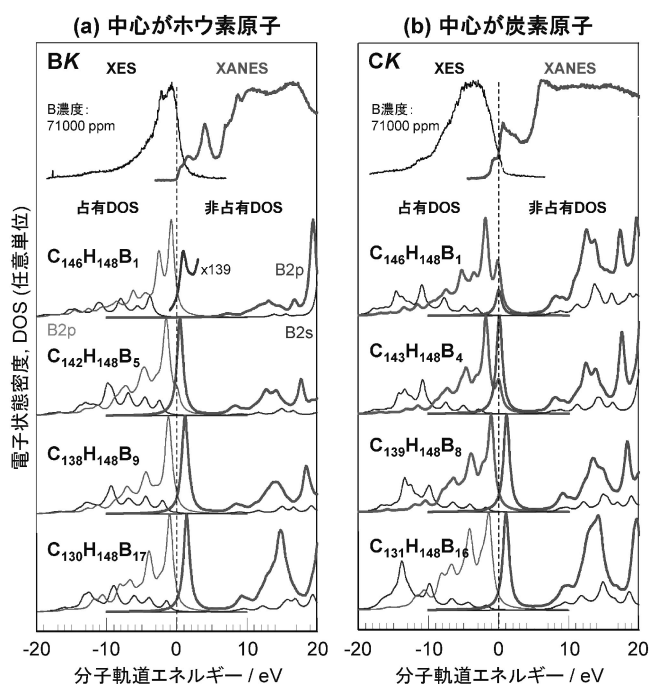


図6 置換モデルにおける中心ホウ素原子(a)と中心炭素原子(b)の占有・非占有DOS。

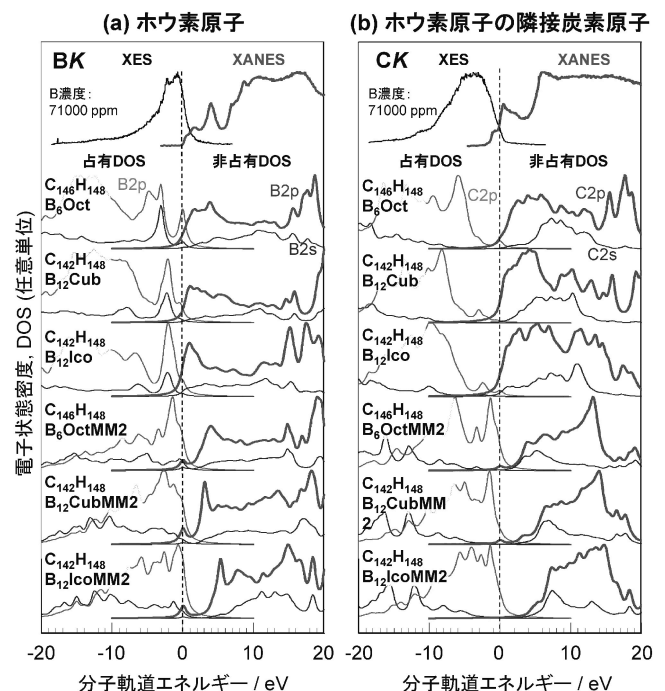


図7 ホウ素クラスターモデルにおけるホウ素原子(a)とこれに隣接する炭素原子(b)の占有・非占有DOS。

は高濃度ホウ素注入ダイヤモンドの電子顕微鏡観察により、ホウ素がダイヤモンド結晶粒界に凝集することを見出した。これは、ホウ素クラスターが凝集して粒界の炭素原子と結合していると考えれば、上記のホウ素クラスターモデルと整合する。解析の詳細は既報⁽¹⁴⁾を参照されたい。

以上より、ホウ素注入ダイヤモンドの電気特性がホウ素濃度の増大にともない半導体から金属にまで変化するのは、ダイヤモンド結晶中のホウ素原子が置換固溶からホウ素クラスターの形成に変化することで説明できた。

4. お わ り に

高輝度放射光を利用した軟X線分光法は、軽元素材料の価電子帯と伝導帯の電子状態情報を元素選択的かつ軌道選択的に引出すことができるため、化学状態分析や電子状態解析の強力なツールである。ただし、上述したように、原子・分子レベルの解析には、軟X線発光・吸収スペクトルを量子力学的手法で理論解析することが不可欠である。

現在、国内ではPhoton Factory(つくば市)、UVSOR(岡崎市)、SPring-8(兵庫県佐用郡)、九州シンクロトロン光研究センター(鳥栖市)、中部シンクロトロン光利用施設(瀬戸市)などの共同利用施設に加えて、HiSOR(広島大学)、NewSUBAR(兵庫県立大学)、AURORA(立命館大学)の大学所有施設など、合計8施設で放射光を利用できる。このような放射光施設の環境整備にともない、近年、放射光は学術利用のみならず産業利用も活発になり、多様な工業材料やデバイス材料の解析・評価に活用されている。また、コンピュータの著しい性能向上とあまって高精度な理論解析手法が商用ソフトウェアとして容易に利用できるようになってきた。このようなハード・ソフト両面での技術進展により、原子・分子レベルでの精密分析技術として放射光軟X線分光法の重要性はますます高まると思われる。

文 献

(1) M. P. Seah and W. A. Dench: Surf. Interface Anal., 1(1979), 2-11.
(2) J. H. Underwood, E. M. Gullikson, M. Koike, P. J. Batson, P. E. Denham, K. D. Franck, R. E. Tackaberry and W. F. Steele: Rev. Sci. Instrum., 67(1996), 3372.
(3) J. J. Jia, T. A. Callcott, J. Yurkas, A. W. Ellis, F. J. Himpsel, M. G. Samant, J. Stöhr, D. L. Ederer, J. A. Carlisle, E. A. Hudson, L. J. Terminello, D. K. Shuh and R. C. C. Perera: Rev. Sci. Instrum., 66(1995), 1394-1397.
(4) E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov: Nature, 428(2004),

542-545.
(5) H. H. Hsieh, Y. K. Chang, W. F. Pong, M.-H. Tsai, F. Z. Chien, P. K. Tseng, I. N. Lin and H. F. Cheng: Appl. Phys. Lett., 75(1999), 2229-2231.
(6) J. Nakamura, E. Kabasawa, N. Yamada, Y. Einaga, D. Saito, H. Issiki, S. Yugo and R. C. C. Perera: Phys. Rev. B, 70(2004), 245111.
(7) T. Oguchi: Sci. Technol. Adv. Mater., 7(2006), S67-S70.
(8) T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kwarada and T. Oguchi: Nature, 438(2005), 647-650.
(9) T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, H. Okazaki, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kwarada and T. Oguchi: Sci. Technol. Adv. Mater., 7(2006), S12-S16.
(10) J. Nakamura, E. Kabasawa, Y. Harada, S. Iriyama, A. Kawano, T. Oguchi, K. Kuroki, Y. Takano and H. Kwarada: Physica C, 470(2010), S671-S672.
(11) P.-A. Glans, T. Learmonth, K. E. Smith, S. Ferro, A. De Battisti, M. Mattesini, R. Ahuja and J.-H. Guo: Appl. Phys. Lett., 102(2013), 162103.
(12) J. Iihara, Y. Muramatsu, T. Takebe, A. Sawamura, A. Namba, T. Imai, J. D. Denlinger and R. C. C. Perera: Jpn. J. Appl. Phys., 44(2005), 6612-6617.
(13) Y. Muramatsu, T. Takebe, A. Sawamura, J. Iihara, A. Nanba, T. Imai, J. D. Denlinger and R. C. C. Perera: X-Ray Spectrum., 36(2007), 162-166.
(14) Y. Muramatsu and Y. Yamamoto: Diamond Relat. Mater., 39(2013), 53-57.
(15) N. Fujimori, H. Nakahata and T. Imai: Jpn. J. Appl. Phys., 29(1990), 824-827.
(16) H. Shiomi, Y. Nishibayashi and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991), 1363-1366.
(17) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn., 45(1978), 875-883.
(18) 足立裕彦監修: はじめての電子状態計算, DV-X α 分子軌道計算への入門, 三共出版(1998).
(19) K. Ohmori, N. Esashi, E. Ato, D. Sato, H. Kawanishi, Y. Higashiguchi and Y. Hayafuji: Jpn. J. Appl. Phys., 46(2007), 14-20.
(20) S. Turner, Y.-G. Lu, S. D. Janssens, F. Da Pieve, D. Lamoen, J. Verbeeck, K. Haenen, P. Wagner and G. van Tendeloo: Nanoscale, 4(2012), 5960-5964.



村松康司

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1984年 東北大学大学院理学研究科化学専攻博士前期課程修了
同年 日本電信電話公社電気通信研究所(現NTT研究所)入社
1992年 学位取得(理学, 東北大学)
1996年~1997年 テネシー大学客員研究員およびローレンスパークリー国立研究所客員研究員
2000年 日本原子力研究所(現日本原子力研究開発機構)関西研究所 副主任研究員
2005年 兵庫県立大学大学院工学研究科 教授
現在に至る

専門分野: 放射光軟X線分光, 分析化学
◎放射光軟X線分光法を利用した材料分析技術の開発と機能材料の精密分析研究に従事。国内外の放射光施設を利用するとともに、兵庫県立大学放射光施設 NewSUBAR の軟X線分析環境整備を進めている。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★