

## 第二周期元素を含む物質のオージェ電子スペクトルの理論的解析

(金沢大院自然) 高木裕介、加藤謙一、井田朋智、遠藤一央

【序】 X線をういた内殻電子の分光法の一つであるオージェ電子スペクトル(AES)は、測定対象とする電子のエネルギーが低くその脱出深さが10原子層以下であるため、物質の最表面の分析手法として非常に利用価値が高く、固体表面の汚染、酸化、拡散、組成、吸着や深さ方向の元素分布の測定などに広く用いられている。これまで実験によって多くの物質についてのスペクトルは得られている。しかしオージェ過程は2電子励起の複雑な過程であることもあり、そのスペクトルについての電子相関を考慮に入れた理論的な解析例は少ない。近年、deMon(density of Montreal)-KS DFTプログラムによって、内殻電子結合エネルギー(CEBE)や垂直イオン化ポテンシャル(VIP)がかなり精度良く計算することが可能となっている。そこで本研究では、第二周期元素であるC、N、O、Fを含む固体物質(graphite、GaN、SiO<sub>2</sub>、LiF)のAES及びValence XPSに関して密度汎関数法を用いた計算からその電子状態を解析する。

【理論】 オージェ電子のエネルギーは、 $\Delta E_{KS}$ -like法を用いて以下のように考えた。

$$E_{cjk} \approx I_c - I_j - I_k^* - WD$$

ここで、 $I_c$ はCEBE、 $I_j$ は $\Delta E_{KS}$ -like法とrestricted diffusional ionization(rDI、 $q=+1$ )( $q$ は電荷)、 $I_k^*$ は $\Delta E_{KS}$ -like法とAuger rDI(A-rDI、 $q=+2$ )、WDは仕事関数を含んだ固体効果のエネルギーである。また、相対強度は以下のように表される。

$$M_{cjk} = N' \sum_{\mu, \nu} |C_{\mu j}|^2 |C_{\nu k}|^2 P_{c\mu\nu}$$

ここで、 $|C_{\mu j}|^2$ 、 $|C_{\nu k}|^2$ はそれぞれ原子軌道 $\psi_\mu$ と $\psi_\nu$ のelectron density populationsであり、 $N'$ は規格化因子である。 $P_{c\mu\nu}$ はsubshell Auger transition probabilities[1]であり、表1に示される値である。価電子帯の相対強度は、

$$I_i \sim \sum_A \sum_{p(A)} |C_{ip(A)}|^2 \sigma_{p(A)}$$

で表される。ここで、 $\sigma_{p(A)}$ は相対光イオン化断面積であり、表2に示される値である。

表1 Subshell Auger Transition Probabilities

Atom	Subshell Auger Transition Probabilities ( $\times 10^{-3}$ a.u.)	
C	$P_{1s2s2s}$	1.8616
	$P_{1s2s2p}$	1.8397
	$P_{1s2p2p}$	2.0030
N	$P_{1s2s2s}$	1.8001
	$P_{1s2s2p}$	1.7649
	$P_{1s2p2p}$	1.9482
O	$P_{1s2s2s}$	1.7401
	$P_{1s2s2p}$	1.7000
	$P_{1s2p2p}$	1.9153
F	$P_{1s2s2s}$	1.6866
	$P_{1s2s2p}$	1.6566
	$P_{1s2p2p}$	1.8831

【計算方法】 モデル分子として、各物質の単位格子 ( graphite:Pyrene( $C_{16}H_{10}$ ), GaN:ウルツ鉱構造 ( $Ga_{10}N_{10}$ ),  $SiO_2$ :正四面体構造 ( $Si(OSi(OH)_3)_4$ ), LiF:岩塩構造 ( $Li_4F_4$ )) を用い、deMon DFT プログラムで計算した。交換相関ポテンシャルとして B88/P86 ( Becke's 1988 exchange functional/Perdew's 1986 correlation functional ) を用い、基底関数は表 3 に示した。WD については、CEBE の計算値と実験値の差とした。シミュレーションスペクトルは、各輝線スペクトルについてガウス型分布関数の重ね合わせとし、線幅は AES については 3.0 eV、Valence XPS については  $WH(k)=0.10I(k)$  とした。

表 2 Relative Photoionization Cross-section

Atom	Orbital	Al $K\alpha$
H	1s	0.0041
C	2s	1.0000
	2p	0.0323
N	2s	1.7925
	2p	0.1364
O	2s	2.8602
	2p	0.3910
F	2s	4.2797
	2p	1.0256

表 3 Basis set

graphite	C	cc - pvtz
	H	double $\zeta$
GaN	Ga	double $\zeta$
	N	double $\zeta$
$SiO_2$	Si	double $\zeta$
	O	double $\zeta$
LiF	Li	double $\zeta$
	F	cc - pvtz

【結果】 図 1 に、graphite の C 原子についてのオージェ電子スペクトル、図 2 に Valence XPS のスペクトルを示す。今回のシミュレーションによって、AES については実験の  $KVV'$  スペクトルのピークを低エネルギー側から 1s-2s2s、1s-2s2p、1s-2p2p の遷移に分類することができ、Valence XPS については C2s と C2p の帰属をすることができた。

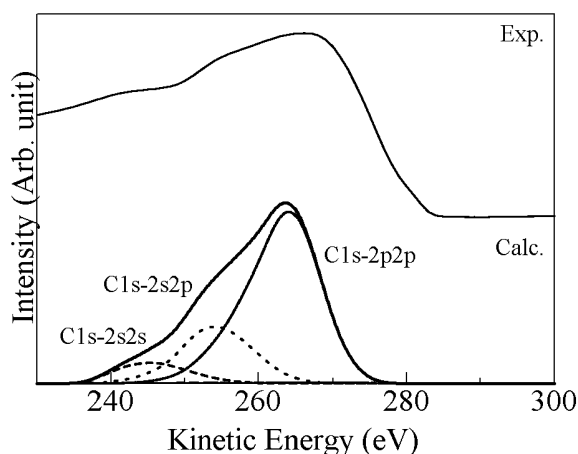


図 1 graphite のオージェ電子スペクトル

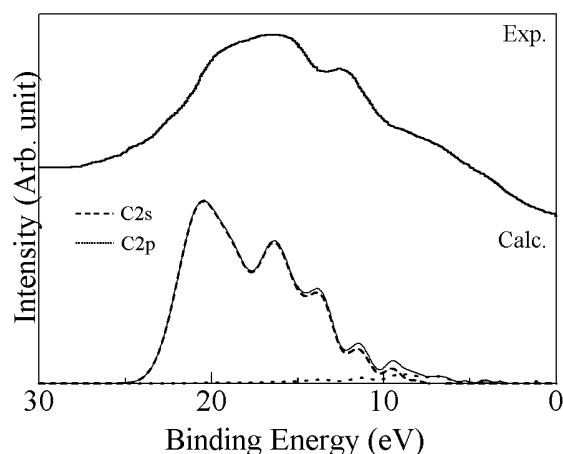


図 2 graphite の Valence XPS スペクトル

Reference

- [1] M. H. Chen, F. P. Laukins, B. Crasemann, At Data Nucl Data Tables 1990 (45) 1