

DV- $X\alpha$ 分子軌道法による XPS スペクトルの理論と実験的評価 およびマテリアルズ・インフォマティクスの応用

岡光 序治*・田中 武**

(平成30年10月31日受付)

The Theoretical and Experimental Estimation about XPS Spectra Using DV- $X\alpha$ Molecular-Orbital Method and Its Application to Materials Informatics

Nobuharu OKAMITSU* and Takeshi TANAKA**

(Received Oct. 31, 2018)

Abstract

The technology surrounding semiconductors is making a steady progress. They are becoming more integrated by micro fabrication technology and the innovative application of such technology is being developed rapidly by finding or applying new materials. In this study, we pay attention to material surface because it affects the quality of products. We analyze both theoretical and experimental sides and estimate the results synthetically. We will apply this method to Materials Informatics and contribute to developing new materials.

Key Words: surface analysis, XPS, DV- $X\alpha$, SESSA, Materials Informatics

1 はじめに

半導体技術は日進月歩で進化し、微細加工技術の向上によるさらなる高集積化や高性能化はもとより、新しい材料素材の発見や応用による革新的な用途開発などが盛んに行われている。

アメリカでは、アメリカのイノベーターが先進的な材料をより迅速かつ経済的に発見、開発、製造、展開するために必要なインフラストラクチャとトレーニングを提供することにより、開発期間を短縮することを目的とする「グローバル競争力のためのゲノムイニシアチブ」を設立した。

国家科学技術評議会の特別グループによって準備されたこのイニシアチブは、データ共有と分析のための新しい国家インフラストラクチャを提案し、科学者とエンジニアが新しい材料を設計するために大幅に強化された知識ベースを提供する。この努力は、強化された計算能力、データ管理、既存のフェデラル投資をより有効に利用し補

完するためのマテリアルデプロイメントのための統合エンジニアリングアプローチを奨励している¹⁾。

ヨーロッパでは、新材料ディスカバリーラボラトリーである NOMAD は、2015年秋に設立された欧州の優秀研究センター (CoE) である。4つの高性能コンピューティン

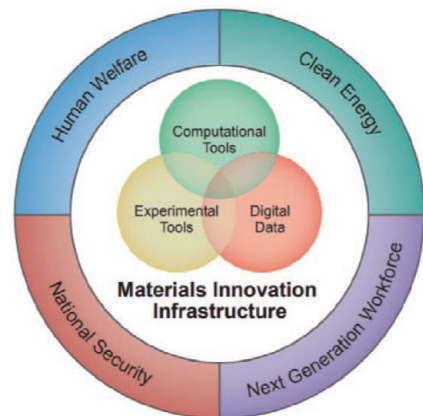


図1 「グローバル競争力のためのゲノムイニシアチブ」の概要

* 広島工業大学大学院工学系研究科知的機能科学専攻

** 広島工業大学工学部電子情報工学科

グ (HPC) センターとともに、計算材料科学における最高の科学的地位を持つ8つの補完的な研究グループが、このCoEの相乗的なコアを形成しています²⁾。

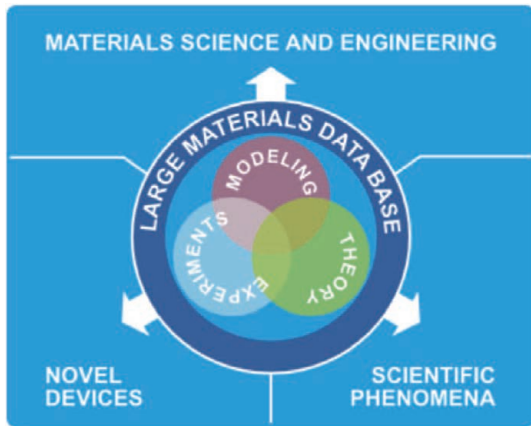


図2 NOMADのゴール

中国の上海大学において、Materials Genome Institute (MGI)、世界クラスのMGI研究プラットフォームが2015年4月に構築された。MGIには、中国科学アカデミーと中国工科大学の6人の学者を含む、設備の整ったラボ施設と優れた教員がいる。20以上の有名な海外学術機関や大学との共同研究を行っている³⁾。

韓国では、2015年から“Creative Materials Discovery Project”を10年計画で立上げ。2016年、韓国科学技術研究所 (KIST) において、“Materials Informatics Database for Advanced Search (MIDAS)”が設置された⁴⁾。

台湾では、ITRIが中心なり、Materials informaticsに関する拠点が形成され、台湾成功大学に人材育成のためのプログラムを用意されている⁵⁾。

日本では、様々なプロジェクト(報告も含む)が進められている⁶⁻⁹⁾。文部科学省の高効率に革新的な物質・材料を探索・設計するためのマテリアルズインフォマティクスの推進¹⁰⁾や、内閣府による戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)統合型材料開発システムによるマテリアル革命¹¹⁾について示す。

文部科学省の高効率に革新的な物質・材料を探索・設計するためのマテリアルズインフォマティクスの推進における、マテリアルズインフォマティクスの概念イメージを図3に示す。

内閣府による戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)統合型材料開発システムによるマテリアル革命の全体構想を、図4に示す。

本研究においては、半導体の中で広く使われているシリコン(ケイ素・Si)を対象に、製品の品質などに影響を与える「表面」に着目し、理論的及び実験的に表面分析し、それぞれの結果を比較評価した。

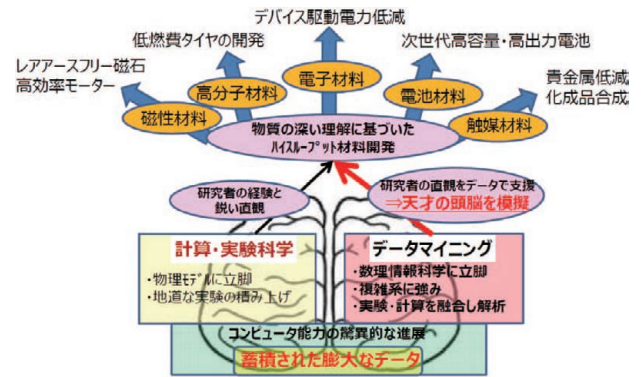


図3 マテリアルズインフォマティクスの概念イメージ(既存材料を超える新たな材料を膨大なデータから発掘)

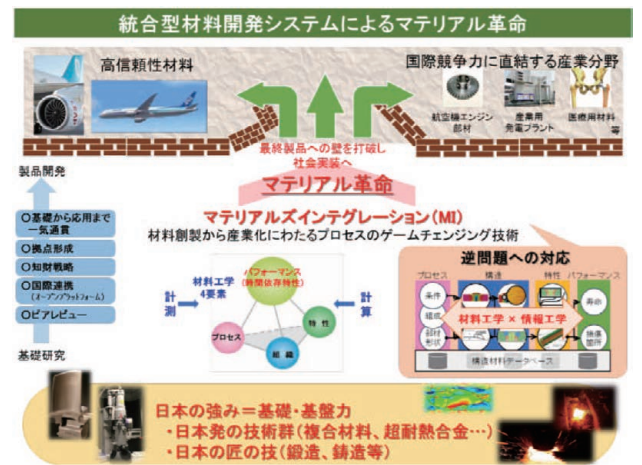


図4 統合型材料開発システムによるマテリアル革命の全体構想

具体的には、第1原理計算の一つであるDV-X α 法によって、Siの表面の電子状態を近似的に求め(当該物質の特性の推定)、同法により当該物質、すなわち、Siの表面についてXPSスペクトルの理論計算を行った。次いで、SESSAのソフトを用いてその表面のXPSスペクトルをシュミレートし、理論と実測の結果を比較評価した。

このように総合的に物性評価する手法をマテリアルズ・インフォマティクス¹¹⁾に適用すれば、新素材開発などへの手段の一つとなるものと考えた。

2 本研究の理論と実験

2-1 DV-X α 分子軌道法

すべての化学物質は、天然に存在する約90種類の元素からできていて、原子が複数個結合したものである。分子ができるときには、原子軌道から分子軌道ができ(分子軌道法)、使った原子軌道の数だけ分子軌道ができる。

2-1-1 X α 法

DV-X α 法はスレーター(Slater)によって提案されたものであるが、一般的な第一原理分子軌道計算法であるハートリー・フォクス(Hartree-Fock)法が元になっている。

この方法では、多電子系において、一電子近似という方法を用いる。ある一つの電子には原子核による引力と他の電子による斥力が作用するが、他の電子から作用する力は、それらの電子の平均的な電荷密度による静電斥力で近似できると考える。そして殻電子は他の電子と原子核の作る平均電場の中を独立に運動し、そのポテンシャルによって決まる軌道を運動すると考える。

ハートリー・フォクス法では系の全エネルギーは運動エネルギー、原子核の引力、平均場に含まれる自己相互作用の補正のほか二つの電子の座標を交換した場合を考慮した交換ポテンシャルからなっている。

DV-X α 法では、この交換ポテンシャル項としてスレーターにより提案された次の式を用いる。

$$V_{\chi i}(r) = -3\alpha [3/4\pi\rho(r)]^{1/3} \quad (2.1)$$

α の値は H 原子で 0.978, He で 0.773, Li で 0.781 となり、それ以降は原子番号とともに減少していくが、これまでの多くの報告から $\alpha = 0.7$ とするとどのような原子についても実験値をよく再現できる計算結果が得られることが判っている¹²⁾。

この式は、交換ポテンシャルが電荷密度の 1/3 乗に比例すること、また α 係数を用いることが X α 法の特徴であり、名前の由来である。

2-1-2 DV-X α 分子軌道法

分子軌道法ではまず原子核の位置が固定していると仮定する(断熱近似)。次に、波動関数は、分子全体に広がりを持つような軌道を電子が運動すると仮定するので、複数の散乱中心を持つ波動を表すものになる。

分子内の電子の運動については、分子に対するシュレディンガー方程式によって表される¹²⁾。

$$H\phi = E\phi \quad (2.2)$$

式 (2.2) で、 ϕ は未知の関数。分子の中の電子の軌道をうまく表すように近似関数を用いることになる。通常、よく使われるのは LCAO (Linear combination of atomic orbitals) と呼ばれる、分子軌道を構成原子の原子軌道の線形結合で近似する方法である³⁾。

2-1-3 マリケンの電子密度解析 (Mulliken population analysis)

分子軌道計算の結果、分子軌道とそのエネルギーが得られる。分子中の電子は、様々な分子軌道で運動していることになるが、その電子の分布により、分子を構成する各原子のイオン性や各原子間の共有結合性が変化する。イオン性や結合性の情報を得るためには、得られた分子軌道から電子の分布(電子密度)を求める必要がある。その方法の一つがマリケンの電子解析である¹²⁾。

2-2 原子軌道と量子数¹³⁾

2-2-1 原子軌道 (atomic orbital)

電子の分布の形状は電子の波動性のため、不連続となる(決まった波長の波以外は波の干渉のため存在できない)、これを量子化 (quantization) という。

この量子化された電子状態と対応するエネルギーはシュレディンガー (Schrödinger) 方程式を解くことで求めることができる。量子化された電子状態とエネルギーを決める指数を量子数 (quantum number) という。

原子に関する量子数は、主量子数 (principal quantum number: n)、方位量子数 (azimuthal quantum number: l)、磁気量子数 (magnetic quantum number: m) がある。

電子状態の決まり方の順は、主量子数 \rightarrow 方位量子数 \rightarrow 磁気量子数である。

電子状態は n, l, m のいずれかが異なると、異なる状態である。 n, l, m で定まる電子のエネルギーと電子状態を表す数学的関数を原子軌道 (atomic orbital) といい、原子軌道に対応するエネルギー値をその軌道のエネルギー準位 (energy level) という。

1つの原子軌道にスピン量子数 (spin quantum number) を異にして2個の電子が入ることができる。

通常、電子はもっともエネルギーが低くなるように入る。電子の入りを電子配置 (electronic configuration) といい、もっとも低いエネルギーの電子配置の状態を電子の基底状態という。

2-2-2 主量子数 (principal quantum number: n)

n は原子軌道の基本となる量子数であり、 n の値は、原子軌道によって決まる電子分布の原子核からの大まかな距離を表す指標である。

n は、 $n = 1, 2, 3, \dots$ の自然数をとり、それぞれ K 殻、L 殻、M 殻、 \dots という名称が付けられている(右図)。これを電子殻 (electronic shell) という。

電子殻は、主量子数 (n) とそれに付随する方位量子数 (l)、磁気量子数 (m) を合わせたものをいう。

各殻によって収容できる電子数が異なり主量子数 n に対し、 $2n^2$ 個が最大収容電子数である。

K 殻には 2 個、L 殻には 8 個、M 殻には 18 個の電子を収容できる。

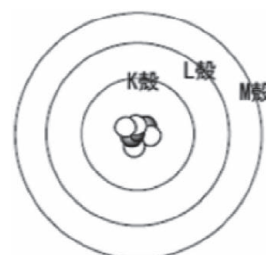


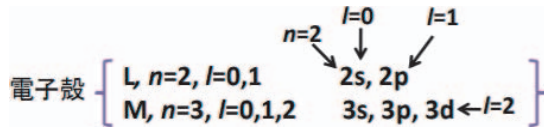
図5 K殻, L殻, M殻

2-2-3 方位量子数 (azimuthal quantum number: l)

方位量子数 (l) は、電子の分布の大まかな形状を表す量子数である。

l は主量子数 n に依存し、n がきまると、0, 1, 2, …, n-1 までの値をとる。n=1 なら、l は 0 のみ、n=2 なら、l は 0 と 1、さらに n=3 なら、l は 0 と 1 と 2 という意味である。

l=0, 1, 2, 3, … について s, p, d, f, … の記号がつけられている。



s 型の軌道は球形、p 型の軌道は亜鈴状である (右図)。d, f… になるに従い、原子軌道の形状はより複雑になる。

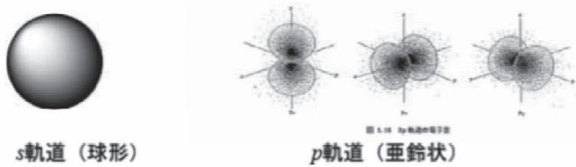


図6 s軌道 (球形), p軌道 (亜鈴状)

2-2-4 磁気量子数 (magnetic quantum number: m)

n と l で定められる原子軌道は、l の値により電子の分布形状が異なるが、それらの原子軌道に入る電子のエネルギー値は同じである。

一般に、異なる電子状態が複数あり、それらのエネルギーの値は等しい場合は、縮重 (縮退: degeneration) しているという。l ≠ 0 のとき原子軌道は縮重している。しかし、磁場を与えると電子の分布方向の違い (あるいは電子の運動の方向が異なること) により、電子の運動が発生する磁場との反応が異なる (これを異方性 (anisotropy) という)。そのため、磁場のなかでは、原子軌道のエネルギーは l の値によって異なる (分離する)。

このように縮重した状態が分離することを一般に解縮重 (解縮退) という。

s 軌道に入った電子は球状に分布するため、磁場の方向によって、エネルギーは変わらないが、p 原子軌道では電子の運動方向が磁場の方向に対し等価でないため、磁場を与えるとエネルギー差が生ずるようになる。

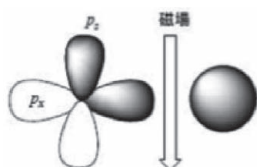


図7 p軌道 (左) と s軌道 (右)

磁場によって分離する状態の数は、l の値に対して、-l, -l+1, -l+2, …, 0, 1, 2, …, l の合計 2l+1 個がある。これらを m の記号で表し磁気量子数という。

m は方位量子数 l に依存し、l=0 なら、m=0 のみ (1 状態)、l=1 なら、m は -1 と 0 と 1 の 3 状態、さらに l=2 なら、m=-2, -1, 0, 1, 2 の 5 状態があるという意味である。(副殻の数、3つの p 軌道、5つの d 軌道など) 要するに、l=0 の場合は軌道の形が球状であるため磁場を与えても分離しないが、l=0 以外は磁場による異方性により m で与えられる状態数に分離する。

2-2-5 スピン量子数 (spin quantum number: s)

電子は 2 つの方向のどちらかに自転している。一方の自転の大きさは 1/2 h, 他方は -1/2 h の角運動量を持ち、前者を α スピン電子 (α-spin electron), 後者を β スピン電子 (β-spin electron) という。

h の前の係数 1/2 と -1/2 をスピン量子数という。つまり、α スピン電子は 1/2 を、β スピン電子は -1/2 のスピン量子数を持つ。

α スピン電子と β スピン電子では反対の磁場を発生するので、外から磁場を与えられるとそれらが相互作用してスピンの違いによりエネルギーが異なる。

2-3 XPS と SESSA

固体の表面の特性や機能は、表面の化学構造によって決まる。固体の表面数原子層という非常に浅く薄い領域の化学構造を明らかにする手法が表面分析法である。

固体表面を調べるには、表面を刺激して出てくる信号を調べる。表面の刺激には、光・X線・電子が用いられている。表面刺激によって出てくるさまざまな信号の中から、表面だけから出てくる電子・イオンなどの粒子を観察し、その特性を解析することにより表面の化学構造を明らかにすることができる。表面分析の代表的な種類には、XPS, TOF-SIMS, AFS などがある。XPS は、X線を照射して光電効果によって発生する光電子のエネルギーを分析する手法であり、表面の組成と化学結合状態の分析ができることが特徴である。

2-4 X線光電子分光法 (XPS) の原理と応用¹⁴⁾

2-4-1 はじめに

X線光電子分光法は、表面数 nm に存在する元素 (Li ~ U) に対し、定性・定量分析のみならず、材料の特性を決める化学結合状態分析ができる手法として広く普及している。X線光電子分光法は XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) の名称だけでなく、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) の呼び名で1970年代以降広く知られている。

XPSは励起源として軟X線を用いているため、励起光による試料損傷が少なく、絶縁物の帯電も容易に除去できることから、金属材料だけでなく、高分子材料など多くの材料に対して測定が可能です。

2-4-2 原理

XPSはMgK α , AlK α などの軟X線を物質(A)に照射し、物質(A)のイオン化に伴い放出される光電子e⁻を補正しエネルギー分析を行う手法です。

$$A + h\nu = A^{+} + e^{-} \quad (1)$$

励起源としてX線を用いる方法がXPSで、一方真空紫外光を用いる方法が真空紫外光電子分光法(UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)と呼ばれています。

固体表面における光電子放出の模式図を図8に示す。

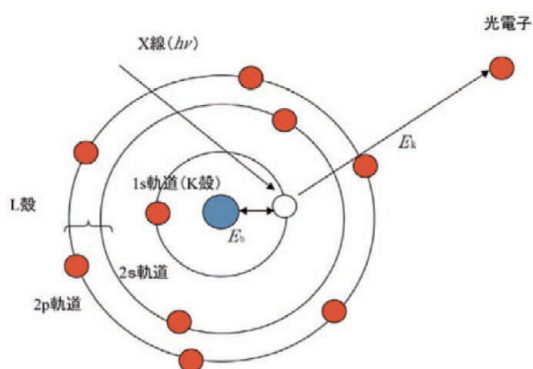


図8 光電子放出模式図

また図9にPTFE (polytetrafluoroethylene) フィルムを分析して得られた光電子スペクトル(ワイドスペクトル)を示す。光電子は各電子軌道から放出されるため、得られる光電子ピークは図に示すように元素と電子軌道でそれぞれ表記する。図9ではC1s, F1sと表記されている。

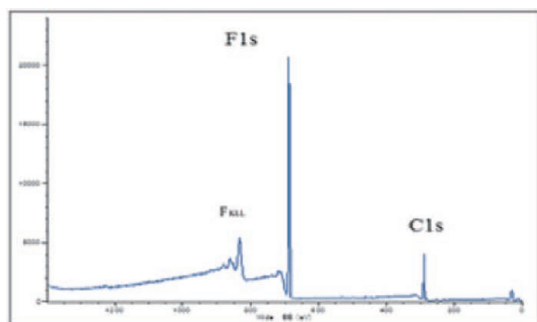


図9 PTFE フィルムの光電子スペクトル(ワイドスペクトル)

図8の光電子放出過程は式(2)で示すことができます。

$$E_k = h\nu - \phi \quad (2)$$

ここで ϕ は固体の仕事関数(work function)です。電子が

フェルミ準位までの準位を全て満たし、照射X線エネルギーが十分に大きいときに放出光電子のエネルギー分布が測定できるならば、式(3)が成り立つ。

$$E_k = h\nu - \phi - E_b \quad (3)$$

式(3)において、 $h\nu$ は一定、 E_k は測定運動エネルギーであるから、 ϕ がわかれば E_b (束縛エネルギー、または結合エネルギーと呼ばれているが、ここでは結合エネルギーで表記します)が求められる。固体試料の場合、結合エネルギーはフェルミ準位を基準として表されます。この基準となるのは、試料とスペクトロメータのフェルミ準位が平衡しているという仮定に基づいている。この仮定は金属など導電性物質に対しては成り立つが、絶縁性物質では光電子の放出により、物質表面に過剰の正電荷が溜まる。この現象は帯電効果(charging effect)と呼ばれ、物質表面に正電荷が溜まることにより、光電子が真空に放出される際の運動エネルギーが減少する。この帯電効果により見かけ上結合エネルギーが増加して観測される。従って、正しい結合エネルギーを得るためには、この見かけの結合エネルギーの増加分を補正しなくてはならない。帯電効果の防止法としては低速電子線等の照射などがある。

2-5 DV-X α 分子軌道法によるXPSスペクトルの理論計算

DV-X α 法のための総合支援環境が開発されている。とくに初心者がDV-X α 法のプログラムを総合的に使えるようにするためにその環境が整えられていると思われる。

この総合支援環境は以下のプログラムから構成されている¹²⁾。

- (1) DV-X α 法プログラム一式
- (2) 秀丸エディタ(シェアウェア)
- (3) DV-X α 法計算支援環境(秀丸エディタマクロ集)
- (4) 結晶構造、電子・核密度等の3次元データ、及び結晶外形の可視化プログラムVESTA
- (5) 教育用分子軌道計算システムeduDV
- (6) 構造ファイル建艦システムOpen Babel

2-5-1 Si diamond structureの3次元可視化

Siの結晶はダイヤモンド構造をもつ。VESTAを用いて作図するSi結晶の基本データを表す(図10参照)。

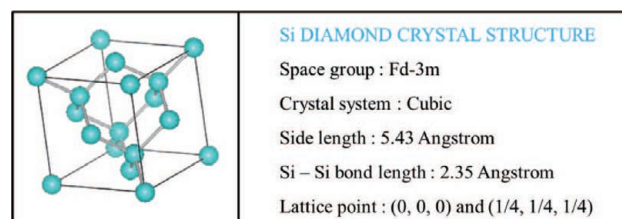


図10 Siダイヤモンド結晶構造の基本データ

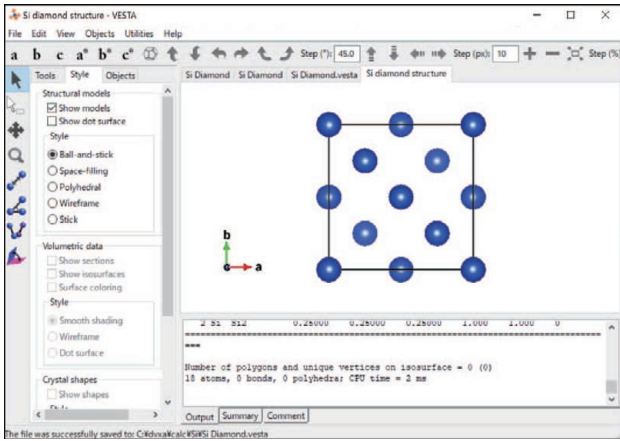


図11 VESTA を用いた設定画面の流れ (A)

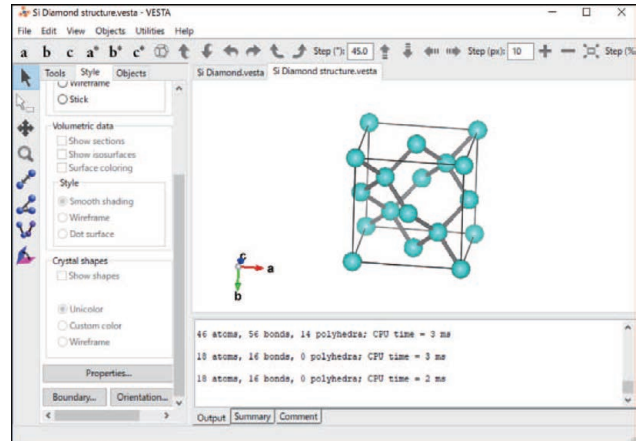


図14 VESTA を用いた設定画面の流れ (D)

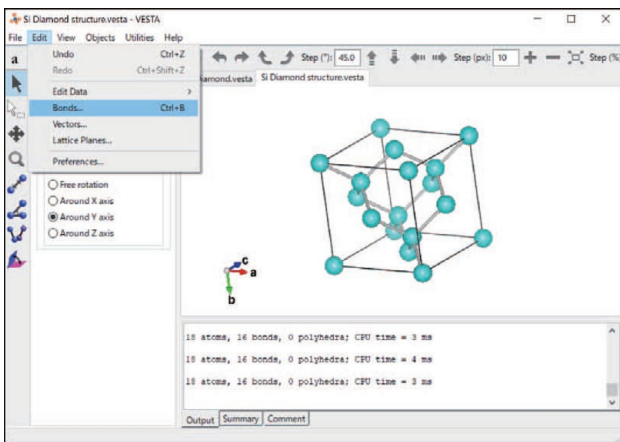


図12 VESTA を用いた設定画面の流れ (B)

	(RY)	(HR)	(EV) ↓		
1	1SigU	-130.02695	-65.01348	-1768.82555	2.00000 ↓
2	1SigG	-130.02695	-65.01348	-1768.82555	2.00000 ↓
3	2SigG	-9.63052	-4.81526	-131.00905	2.00000 ↓
4	2SigU	-9.63035	-4.81518	-131.00682	2.00000 ↓
5	3SigG	-6.50562	-3.25281	-88.49934	2.00000 ↓
6	3SigU	-6.50440	-3.25220	-88.48277	2.00000 ↓
7	1PaiU	-6.50390	-3.25195	-88.47600	4.00000 ↓
9	1PaiG	-6.50380	-3.25190	-88.47462	4.00000 ↓
11	4SigG	-0.60932	-0.30466	-8.28897	2.00000 ↓
12	4SigU	-0.36254	-0.18127	-4.93176	2.00000 ↓
13	5SigG	-0.07273	-0.03636	-0.98933	2.00000 ↓
14	2PaiU	-0.05929	-0.02964	-0.80653	2.00000 ↓
16	2PaiG	0.12019	0.06009	1.63496	0.00000 ↓
18	5SigU	0.35223	0.17612	4.79158	0.00000 ↓
19	1DeIG	0.50696	0.25348	6.89648	0.00000 ↓
21	3PaiU	0.53071	0.26536	7.21955	0.00000 ↓
23	6SigG	0.62973	0.31487	8.56655	0.00000 ↓
24	1DeIU	0.72995	0.36497	9.92983	0.00000 ↓
26	3PaiG	0.98550	0.49275	13.40625	0.00000 ↓
28	6SigU	1.19630	0.59815	16.27389	0.00000 ↓

図15 Si-Si のエネルギー固有値

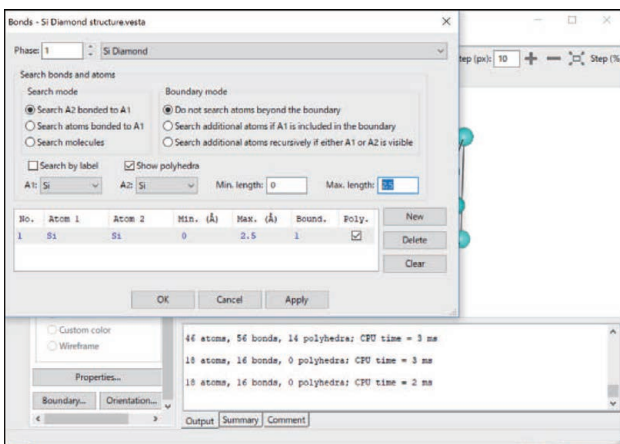


図13 VESTA を用いた設定画面の流れ (C)

の低い軌道から順に2個ずつ入る。(パウリの排他律) (Si-Si は合計28個)

次にエネルギー準位図と電子の占有割合について検討する。図15は各軌道の占有割合となっている。

XPSとは試料表面にX線を照射し、試料表面から放出さ

結晶構造、電子・核密度等の3次元データ、及び結晶外形の可視化プログラム VESTA を用いた Si diamond structure の3次元可視化の設定の流れを示す。(図11から図14)

次に、Si のエネルギー準位について検討する。

Si-Si はそれぞれ (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz, 3s, 3p) の28個の電子配置から結合軌道を形成している。右端の数字は分子軌道における電子の占有数を表す。電子はエネルギー単位

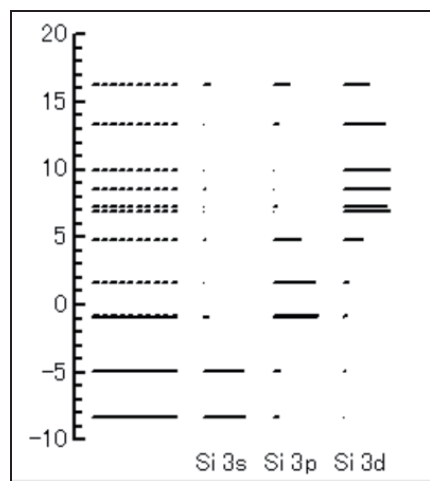


図16 Si-Si のエネルギー準位図

	3s	3p	3d	
-1768.8256	0.0000	-0.0000	0.0000	2.0000
-131.0091	0.0000	0.0000	0.0000	2.0000
-88.4993	0.0000	0.0000	0.0000	2.0000
-8.2890	0.8929	0.0966	0.0104	2.0000
-0.9893	0.0993	0.8998	0.0008	2.0000
8.5666	0.0078	0.0035	0.9887	0.0000
-1768.8256	0.0000	0.0000	0.0000	2.0000
-131.0068	-0.0000	-0.0000	-0.0001	2.0000
-88.4828	-0.0000	-0.0000	-0.0000	2.0000
-4.9318	0.8556	0.1167	0.0277	2.0000
4.7916	0.0253	0.5808	0.4139	0.0000
16.2739	0.1191	0.3225	0.5585	0.0000
-88.4760	0.0000	0.0000	0.0000	2.0000
-0.8065	0.0000	0.9364	0.0636	1.0000
7.2196	0.0000	0.0636	0.9364	0.0000
-88.4746	0.0000	-0.0000	-0.0000	2.0000
1.6350	0.0000	0.8968	0.1032	0.0000
13.4063	0.0000	0.1032	0.8968	0.0000
9.9298	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
6.8965	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000

図17 Siの電子のエネルギー準位における占有割合

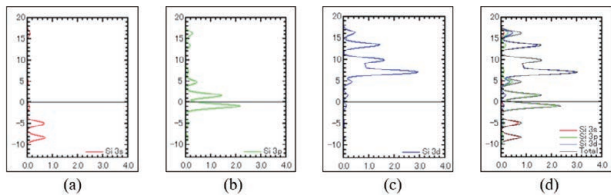


図18 Si-Siの各軌道におけるDOSの出力画面 (a) 3s (b) 3p (c) 3d (d) total

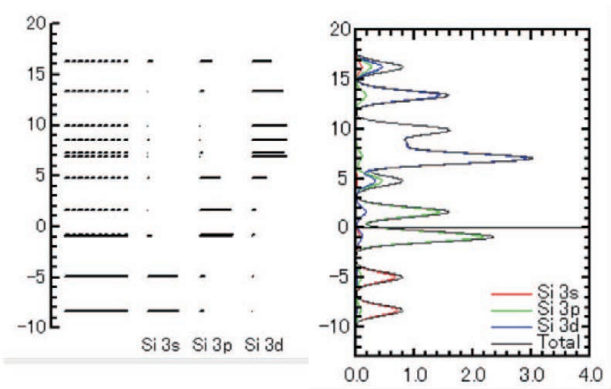


図19 エネルギー準位図と状態密度図の比較

れる光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の組成及び、化学結合状態を分析する手法である。

原子の価電荷や原子間の距離など、分析対象となる原子周囲の電子状態によって起こる結合エネルギーの変化（化学シフト）が大きく化学結合状態を比較的容易に識別可能であることが特徴として挙げられる。

図20はAl-K α 線の照射によるSi-Siから放出された光電子のエネルギー E_k を測定し、電子の結合エネルギー EB (Binding Energy) を求め、図示したものである。

$5\sigma_g, 2\pi_u$ より上の軌道レベルは空軌道であり光電子ス

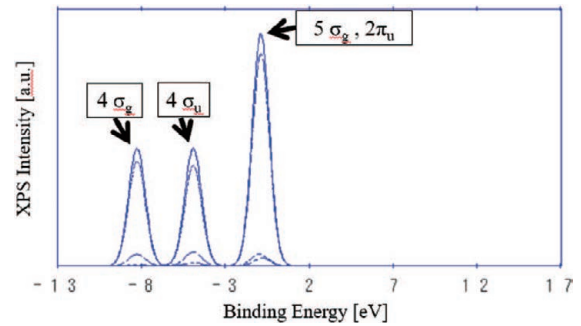


図20 Si-SiにAl-K α 線を照射したときのXPSスペクトル

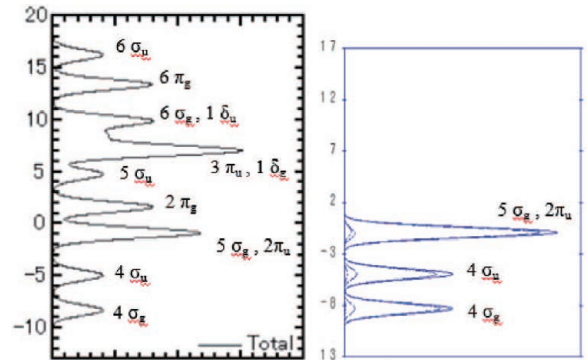


図21 Si-Siの (a) DOSと (b) XPSスペクトルの比較

ペクトルは現れない。このことはエネルギー準位値 [f08e] を見てもよくわかる。

上図はエネルギー準位値 [f08e] も確認しながら比較するように前述のとおり空軌道はXPSでは消え、 $5\sigma_g, 2\pi_u$ の二つの結合による合計（電子4個）のXPS強度が $4\sigma_u, 4\sigma_g$ のほぼ2倍になっていることが確認できる

2-6 SESSA

SESSA (Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis) とは、NIST (National Institute of Standards and Technology) のデータベースで、オージェ電子分光及びX線光電子分光による定量分析のためのシミュレーターである¹⁵⁾。

このデータベースの目的は、表面分析のためのオージェ電子およびX線光電子スペクトル (AES/XPS) の定量的解釈を容易にし、ルーチン分析における定量の精度を向上させることである。この目的のために、データベースは、所与の組成を有する試料の電子スペクトルの定量的解釈を行うのに必要な物理的データを含む。関連データの検索は、包括的なデータベースを照会する小規模なエキスパートシステムによって実行される。SESSA内では、ピーク強度の推定はもちろん、放出電子束のエネルギーおよび角度分布を提供するシミュレーションモジュールも利用可能である。エキスパートシステムがその作業を達成するために必要とする情報は、実際に測定を実施する際に実験者が行った機

器設定とよく一致し、サンプル組成の初期推定値によって補完される。

SESSAは2つの主な用途に使用できる。まず、定量的AESとXPS（微分逆弾性非弾性平均自由行程、全非弾性平均自由行程、微分弾性散乱断面積、全弾性散乱断面積、輸送断面積、光電クロス電子衝突イオン化断面、光電子線形状、オージェ電子線形状、蛍光収率及びオージェ電子後方散乱係数）を用いて、第2に、層状試料および表面上の島、線、球および層状球などのナノ構造について、オージェ電子および光電子スペクトルをシミュレートすることができる。ユーザーが指定した組成と寸法のシミュレートされたスペクトルは、測定されたスペクトルと比較することができる。次に、組成および寸法を調整して、シミュレートされたスペクトルと測定されたスペクトルとの間の最大の一致性を見出すことができる。

SESSAのシミュレーションの概要は次の通り¹⁵⁾。



図22 SESSAの起動と初期設定

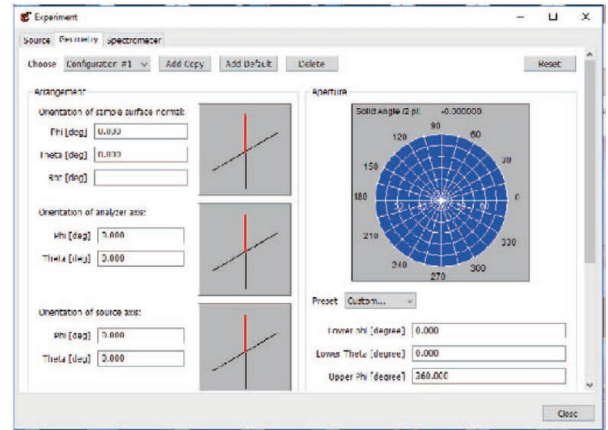


図25 X線源/検出器の位置

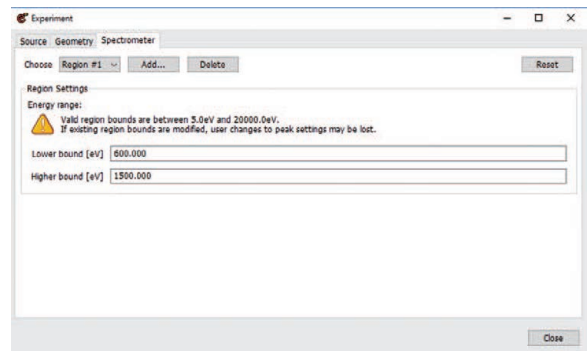


図26 エネルギー範囲

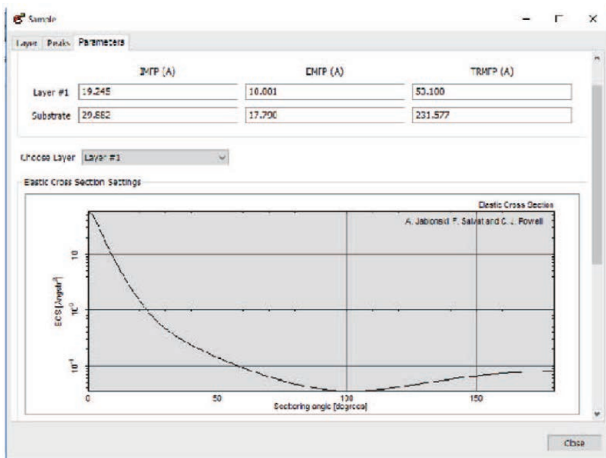


図23 試料情報

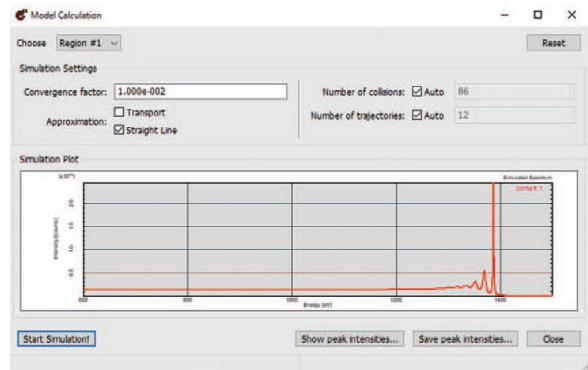


図27 シミュレーション

なお、SESSAは、試料の制約がないので、高価なもの、有毒物、その他、現在、形成できていない物質構造も取り扱うことができる。

2-7 秘密分散

秘密分散法を用いた、表面分析データの保存方法について検討した。

Comproを用いて表示したX線光電子分光データ(図28)を、ファイル名を確認(図29)、Winzipを用いて圧縮(図30)、Pro-Keeperを用いて保存(図31)できた。データの解凍は、逆の手順を行うことにより、データの取り出しが可能であった。

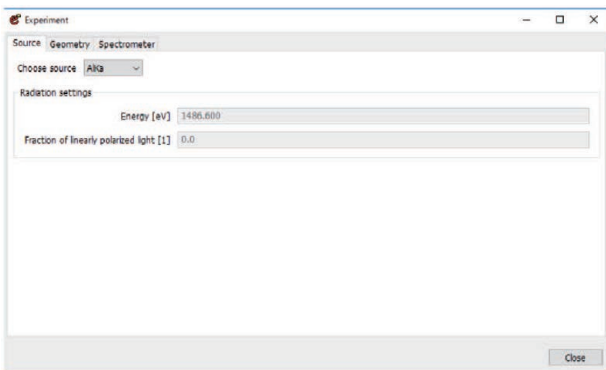


図24 X線源

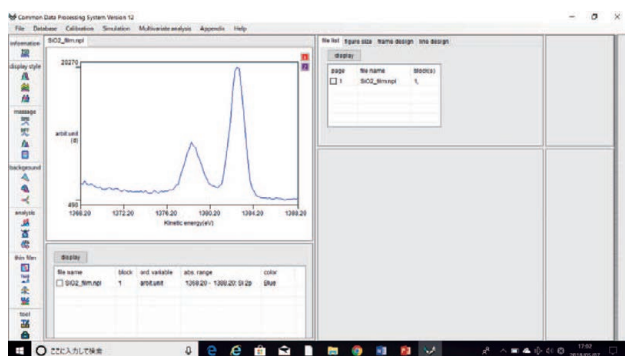


図28 Compro を用いて表示した X 線光電子分光データ

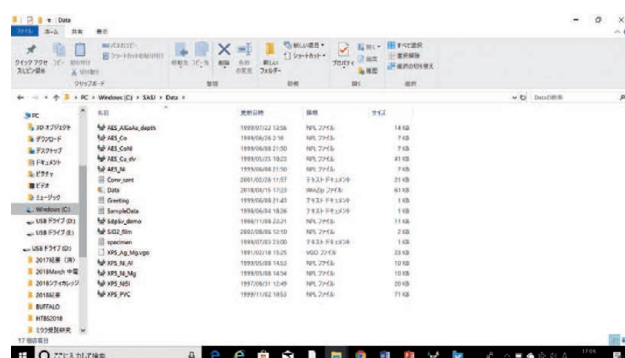


図29 X 線光電子分光データ (ファイル名の確認)

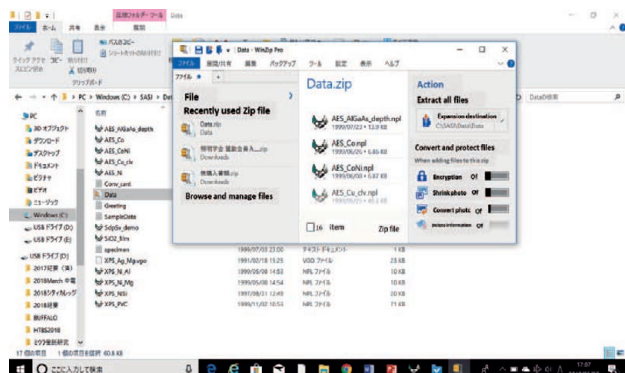


図30 X 線光電子分光データ (Winzip を用いたファイルの圧縮)

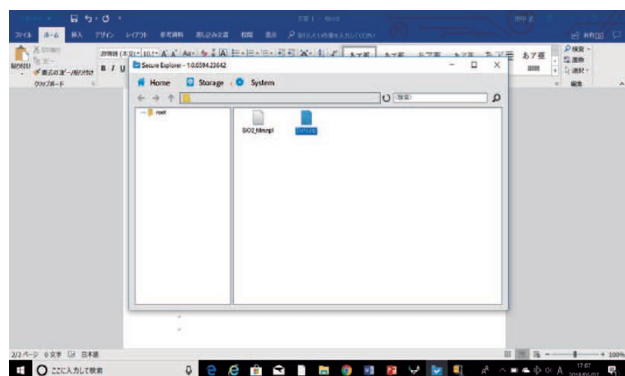


図31 Winzip を用いたファイルの圧縮した X 線光電子分光データを秘密分散させ、保存 (秘密分散には、Pro-Keeper (インベーションファーム社製) を利用)

3 マテリアルズ・インフォマティクス

材料探索とは、一般に既知物質の既知特性に対し、別の物質で同等ないしそれを超える特性を実現することを指す⁶⁾。研究者が経験と勘に基づいて物質を合成し構造や特性などを評価するということが行われてきたが、実験科学や計算科学が高度化する一方で、大量のデータと人工知能が加わり、これまでにないようなスピードで複雑な現象の理解や社会的課題の解決が可能になり始めている。

3-1 探索・合成・データ蓄積の循環

蓄積したデータをデータ科学者が AI 技術を駆使してシミュレーションする。→その結果を基に材料研究者が試作品を合成→新しいデータが蓄積され、データの標準化や品質の向上がもたらされる。

3-2 探索の場に第 1 原理計算を導入

第 1 原理計算の導入により、コンピューター上で物質の諸性質を電子状態に基づいて計算し、基本的なデータベースを構築することが可能になった。これと経験に基づくデータとを合わせ、人工知能のような情報科学の手法を投入して未知の材料の機能を推定する道が拓けてきた。さらに、多数の化合物群を一度に実験的に自動合成する方法や研究の各段階で自動的に特性を計測しデータとして蓄積する方法を組み合わせることによって、合理的かつ高速に求める特性を持つ未知の物質へ近づいていくことができるようになってきている。

これは、マテリアルズ・インフォマティクスと呼ばれ、実験なしで材料探索ができると紹介されている¹¹⁾。

3-3 DV-X α 法による新材料の探索の試み

DV-X α 法は周期表の全元素を容易にとらえることができ、クラスターモデルを用いて電子構造の計算ができるという利点がある。

実用の金属材料を設計する上で DV-X α 分子軌道法が有用な手段になり得る具体例を示されている¹⁶⁾。合金はある金属に別の金属を添加して得られるが、その合金効果は添加元素の近傍の局所的な電子状態の変化が反映されたものと考えられる。従って、合金の電子状態を、合金元素の原子の周りに母体の金属原子を配置させたような簡単なクラスターで、有効に近似できるとされている。一つの具体例として、ジェットエンジンなどの構造材料として使われる Ni 基超耐熱合金があげられている。この合金は Ni 母相に析出する Ni₃Al 相により強化されている。そこで、合金クラスター MNi₃Al₆ について、添加元素 M を周期表にしたがって変えながら電子構造の計算を行う。得られたパラメーター

を用いて合金元素の固溶性の予測を行っている。

おわりに

未知物質の表面について、スペクトルデータ解析ソフトを用いてシミュレートし、実験結果を模擬して得られたデータをもとに、ピークのエネルギーから元素を推定する。推定された元素について、DV-X α 法によって電子状態を計算しその物質の特性を推定すると同時にXPSスペクトルの理論計算を行い、両者を比較評価する。

こうした一連の作業の学習と運用を体験する初歩的な教育システムを構築した。

この技術を応用して材料開発に近づくことができれば幸いである。

謝 辞

本研究の一部は、広島工業大学大学院工学系研究科電気電子工学専攻のコースワークの一つである「電子材料・プロセス・デバイス開発」の成果の一部を利用しています。関係各位の先生と、受講生である岩崎正幸君、片山太郎君に謝意を表します。

また、本研究に支援を頂いた株式会社ミウラ、イノベーションファーム株式会社に謝意を表します。

文 献

- (1) https://www.mgi.gov/sites/default/files/documents/materials_genome_initiative-final.pdf
- (2) <https://nomad-coe.eu/>
- (3) <http://en.mgi.shu.edu.cn/index.htm>

- (4) www8.cao.go.jp/cstp/tyousakai/juyoukadai/nanozai/7kai/siryoy2-2-3.pdf
- (5) https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsik/27/4/27_2017_032/_pdf
- (6) <https://www.jst.go.jp/crds/pdf/2013/SP/CRDS-FY2013-SP-01.pdf>
- (7) <http://www.cocn.jp/thema66-L.pdf>
- (8) http://www.nims.go.jp/nimsforum/files/03_okada.pdf
- (9) <https://www.jst.go.jp/crds/pdf/2013/WR/CRDS-FY2013-WR-03.pdf>
- (10) https://www.mizuho-ir.co.jp/publication/giho/pdf/009_11.pdf
- (11) http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu2/015-6/shiryo/_icsFiles/afldfile/2014/12/15/1354074_002.pdf 文部科学省研究振興局「高効率に革新的な物質／材料を探索・設計するためのマテリアルズインフォマティクスの推進」(2014年8月)
- (12) 足立裕彦・小笠原一禎・小和田善之・坂根弦太・水野正隆 共著：“はじめての電子状態計算” p. 5～11, 120, 三共出版 (1998)
- (13) http://w3pharm.u-shizuoka-ken.ac.jp/yakka/Japanese/inorganic/data_1.pdf
- (14) <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/electronbeam/xps/>
- (15) <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-100>
- (16) 足立裕彦：量子化学 (DV-X α 法) による材料設計, 精密工学会誌59巻6号 p. 873-878 (1993)