

軟 X 線放射光による
スペクテータ・オージェ遷移の研究

吉井賢資

平成十年

目次

第1章 序	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究目的	3
1.3 論文構成	3
参考文献	9
第2章 実験方法	10
2.1 軟X線ビームライン BL-27A	10
2.2 光電子分光装置	13
2.2.1 試料導入部	13
2.2.2 試料分析部	13
2.3 試料調製	23
2.3.1 固体試料	23
2.3.2 低温吸着分子試料	24
2.4 測定	28
2.4.1 放射光ビーム強度	28
2.4.2 XANES スペクトル	28
2.4.3 オージェスペクトル	29
2.4.4 脱離イオンスペクトル	29
参考文献	32
第3章 $1s(K)$ および $2p_{3/2}(L_2)$ 共鳴励起に伴うオージェ遷移	33
3.1 ワイドスペクトル	33
3.1.1 $1s(K)$ 共鳴励起	33
3.1.2 $2p_{3/2}(L_2)$ 共鳴励起	40
3.2 パーティシペータ・オージェ遷移	42
3.3 カスケード・オージェ遷移	45
3.4 まとめ	49

参考文献	50
第4章 固体におけるスペクテータ・オージェ遷移	51
4.1 はじめに	51
4.2 リン化合物における $P-KL_{23}L_{23}$ 遷移	51
4.2.1 XANES スペクトル	51
4.2.2 $KL_{23}L_{23}$ オージェスペクトル	54
4.3 4d 金属化合物における $L\alpha M_{45}M_{45}$ 遷移	62
4.3.1 XANES スペクトル	62
4.3.2 $L\alpha M_{45}M_{45}$ オージェスペクトル	65
4.4 その他の固体化合物	77
4.5 結果	79
4.6 考察	81
4.6.1 半導体および導電体	81
4.6.2 絶縁体	86
4.7 まとめ	90
参考文献	92
第5章 低温吸着分子におけるスペクテータ・オージェ遷移	94
5.1 はじめに	94
5.2 XANES スペクトル	94
5.3 $KL_{23}L_{23}$ オージェスペクトル	98
5.4 結果と考察	104
5.5 まとめ	113
参考文献	114
第6章 共鳴オージェスペクトルと非占軌道の性質	115
6.1 はじめに	115
6.2 超伝導体 ZnN	115
6.3 $SiCl_4$ および $Si(CH_3)_3Cl$	119

6.4 まとめ	123
参考文献	124
第7章 低温吸着分子における放射光誘起イオン脱離	125
7.1 はじめに	125
7.2 CS_2 における $S1s$ 共鳴励起	127
7.3 $SiCl_4$ および CCl_4 における Si -および $Cl1s$ 共鳴励起	129
7.4 まとめ	134
参考文献	135
第8章 結語	136
参考文献	139
付録	140
謝辞	143

第1章 序

1.1 研究の背景

内殻軌道をイオン化、あるいは内殻軌道電子を共鳴励起した場合、オージェ遷移や蛍光 X 線放出といった内殻軌道緩和が起こる [1]。これら軌道緩和の詳細は分光学的見地から重要である。特に、内殻イオン化を始状態とする緩和過程は古くから詳細に調べられた。この際放出されるオージェ電子あるいは X 線のエネルギーは元素固有のため、元素分析手法として応用的観点からの重要性も大きい。特に、電子を励起源とするオージェ電子分光法はその簡便性から広く利用されている [2,3]。オージェ電子分光は、励起源として X 線を用いることもできる。この場合には、二次電子バックグラウンドが抑えられ、スペクトルの SN 比が向上する。さらに、試料帯電や損傷が抑えられ、データの信頼性が向上するという利点が生じる [3]。

近年、加速器実験技術の進歩により、軌道放射光を光源としたオージェ電子分光実験が行われるようになった。放射光は、在来 X 線光源である MgK α 線等にはない次の性質を有する [4-7]。

(1)高輝度性

在来光源に比べ、 10^3 から 10^4 倍の輝度を有する。このため、オージェ電子の計数効率が上昇し、スペクトル SN 比が向上する。

(2)エネルギー連続性

図 1-1(a)に示す通り、そのエネルギーは赤外から硬 X 線領域までをカバーする。

(3)直線偏光性

電気ベクトルの振動方向は、ほぼ電子軌道面内のみにある (図 1-1(b))。

(4)高指向性

進行方向に対する広がりは立体角 μrad 程度と極めて小さい。

エネルギー連続性は放射光の最も大きな特徴である。連続スペクトル光から分光器により特定エネルギーを選択し、エネルギー可変単色光として利用できる。これによって、内殻軌道電子を非占軌道へと共鳴励起させることが可能となる (図 1-2) [4-6]。共鳴励起は、電子線を励起源として用いる場合、電子の加速電圧を変化することで比較的容易に行える。一方、放射光励起においては、光遷移の角運動量選択則から特定原子軌道成分への電子遷

移が可能になるという固有の特長が生じる。共鳴励起においては、励起される内殻軌道一非占軌道、あるいは非占軌道一他の内殻軌道間の相互作用により、内殻イオン化の場合とは異なる現象が発現することが期待されるが、実験データは比較的少ない。また、反結合性非占軌道に電子が励起されるため、化学結合に何らかの影響が生じる。このため、化学反応の観点からも興味を持たれる [4,6]。

これまで、共鳴オージェ遷移の研究は、主に励起光エネルギーが ~ 500 eV 以下の真空紫外線を利用して行われてきた [8]。これは、多くの内殻軌道光励起、例えば C, N 等軽元素の $1s \rightarrow 2p^*$ 遷移 ($*$ は非占軌道)、3d 遷移金属の $2p \rightarrow 3d^*$ 遷移、あるいは 4f 希土類の $3d \rightarrow 4f^*$ 遷移に必要なエネルギーが全て ~ 500 eV 以下の領域に存在し、単一分光器系でこのエネルギー領域をカバーできるためと考えられる。これにより、単一の実験装置で多種多様な物質と内殻軌道を対象とした研究が行える。

図 1-3 に、絶縁性酸化物 CuO における、Cu3p 軌道を共鳴励起した場合のオージェ電子スペクトルを示す [9]。光励起の双極子遷移則から、3p 電子は非占軌道 Cu3d * へ励起される。このときのオージェ遷移過程を図 1-4 に示す。3p 電子の励起により生成した 3p 正孔に価電子帯軌道(V)から電子が遷移し、同時に別の価電子帯軌道電子がオージェ電子として放出される。関与する 3 種の軌道を X 線準位で表現し、 $L_{23}VV$ 遷移と呼ぶ。励起光エネルギー(hv)が共鳴吸収近傍の 74 eV 付近で ~ 12 eV 近傍の小さなサテライトピークの強度が 2-3 倍に増加する。これらスペクトルには価電子帯を構成する Cu3d 占有状態の情報が直接反映されるので、その構造および hv 依存性を解析すれば価電子帯の電子状態が決定できる [10]。ただし、価電子帯領域は種々の原子軌道の重なりによる複雑なエネルギー構造を有するため、スペクトル解析は単純ではない。場合によっては、一義的解釈が不可能となる [11]。

このことは、図 1-5(a)に示した希土類化合物 LaF $_3$ における La4d $\rightarrow 4f^*$ 共鳴励起に伴うオージェ遷移からも理解できる [12]。Nは 4d 軌道、Oは 5s, 5p および 5d 軌道を表す。CuO 同様、スペクトル構造は価電子帯の寄与により複雑である。図 1-5(b)は、KF における K1s $\rightarrow 3p^*$ 励起での共鳴オージェスペクトルである [13]。この場合にも、K3s や F2s 等の価電子帯領域に位置する光電子ピークの寄与によりスペクトルは複雑となる。解析には、ブロードなピーク構造に含まれる原子軌道成分のピーク強度およびピークエネルギー幅等を見積る必要がある。

1.2 研究目的

本研究では、分光学的見地から、1keV以上のエネルギーを有する軟X線により共鳴励起した場合のオージェスペクトル測定を行った。また、これまでの研究例では気相分子あるいは金属表面上希ガス原子等の単純な系が主に測定されており、複雑な電子構造を有する凝縮系における研究例は少ない。このことから、主に固体化合物を測定対象とした。上述の通り、共鳴励起におけるオージェ遷移は化学反応の観点からの興味も大きいため、金属表面吸着分子も対象とした。

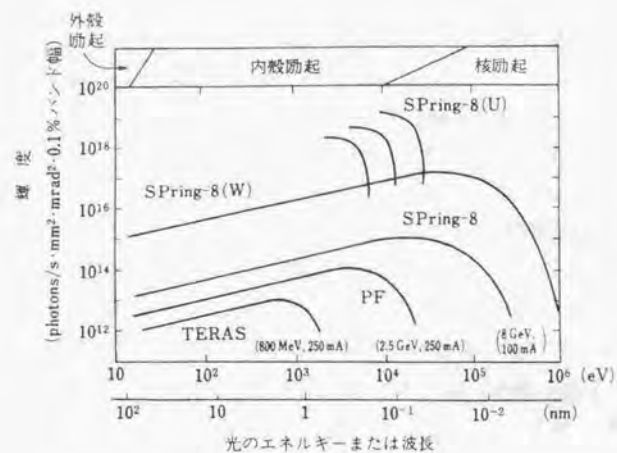
使用した放射光ビームラインでは、単色化に InSb(111)2 結晶モノクロメータを用いているため、利用可能な光エネルギーは1.8から6keVであった。これは、Si, P, SおよびClの1s軌道電子を3p軌道へ、あるいは4d遷移金属の2p軌道電子を4d軌道へ励起するエネルギーに相当する(付録)。よって本研究では、これら元素を含む物質を測定した。上述の通り、非占軌道は価電子帯とともに化学結合を担っており、系の諸物性を決定する。従って、非占軌道に電子を励起することにより、オージェスペクトルに物性の情報が現れると期待される。そこで、同じ元素を含むが、電子構造あるいは物性の異なる複数の系において同じオージェ遷移を観測し、結果を比較検討した。固体では絶縁体、半導体および金属の3種類において同一オージェ遷移を観測した。また、吸着分子に関しては、金属基板上の低温単層吸着分子および低温多層吸着分子において基板の影響を比較検討した。

1.3 論文構成

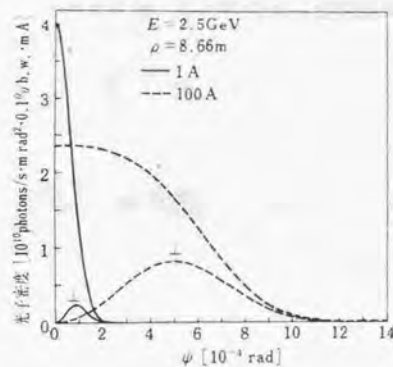
本論文は以下の構成となっている。

第2章では実験方法について述べる。使用した放射光ビームライン、光電子分光装置、試料調製および測定手順を示す。第3章では、固体および低温吸着分子における共鳴励起に伴う種々のオージェ遷移について記すとともに、深い内殻軌道の共鳴励起でのオージェ遷移の特徴を示す。第4章では、固体における $KL_{2,3}L_{2,3}$ および $L_{3,4,5}M_{4,5}$ オージェ遷移の詳細な測定結果を述べる。電子構造の違いにより、オージェスペクトルが大きく変化することが明らかとなる。第5章では、低温吸着分子における $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移に関する測定結果を述べる。単層および多層分子におけるスペクトル構造について議論する。第6章では、これら実験結果から共鳴オージェスペクトル測定により非占軌道の性質が議論で

きることを示す。第7章では、低温吸着分子における放射光照射に伴うイオン脱離の測定結果を述べる。それらを、第4, 5章において得られた実験結果との関連で議論する。第8章でまとめと今後の展望を記す。



(a)放射光のエネルギー連続性 [7]。



(b)放射光の直線偏光性 [4]。

電気ベクトルは水平面内にある。 ψ は電子軌道と観測方向がなす角度。
 \parallel は軌道面に平行な偏光成分、 \perp は電子軌道面に垂直な偏光成分。

図 1-1 放射光の特性

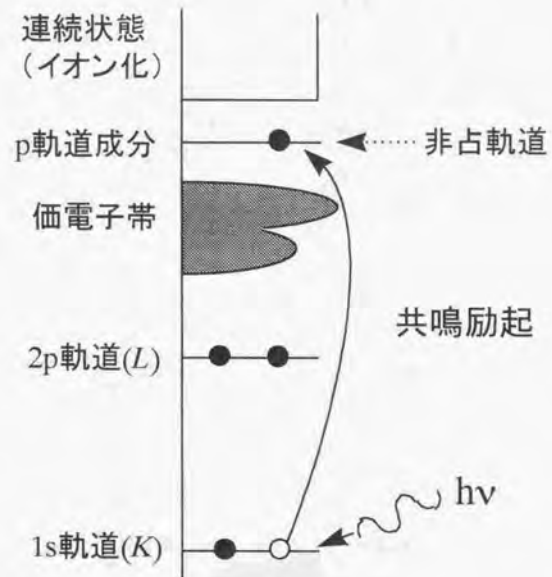


図 1-2 内殻軌道電子の共鳴励起

放射光などの連続光を、分光器で単色化することにより、特定内殻軌道電子を特定非占軌道に共鳴励起できる ($h\nu$ は励起光エネルギー)。光励起の双極子遷移則により、 $\Delta L = \pm 1$ を満たす原子軌道に励起される (L は軌道角運動量量子数)。1s(K)軌道の共鳴励起では、電子は p 軌道に遷移する。

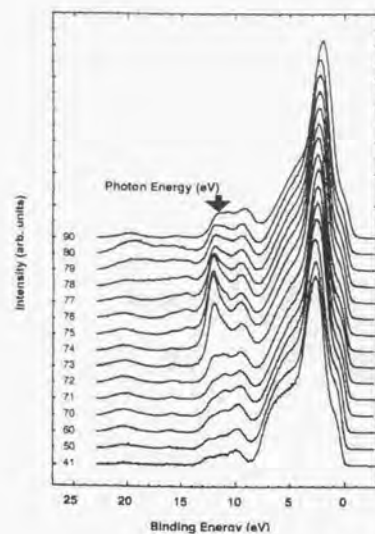


図 1-3 CuO における Cu3p 電子を共鳴励起したときの $L_{2,3}VV$ オージェスペクトル [9]

共鳴吸収の $h\nu=74$ eV 近傍で、 ~ 12 eV に位置するピーク (矢印) が増大する。

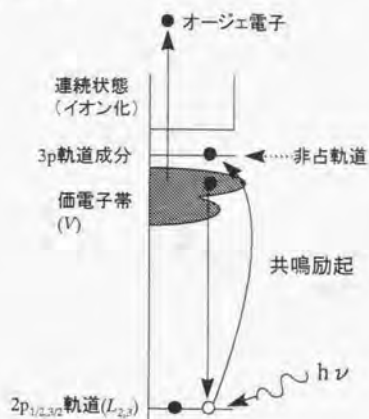


図 1-4 Cu- $L_{2,3}VV$ 共鳴オージェ遷移

$2p_{1/2,3/2}$ ($L_{2,3}$) 電子が非占軌道に共鳴励起される。生成した $2p$ 正孔に、価電子帯電子 (V) が遷移すると同時に、別の価電子帯電子がオージェ電子として放出される。関与する原子軌道を X 線準位で表現し、 $L_{2,3}VV$ オージェ遷移と呼ぶ。

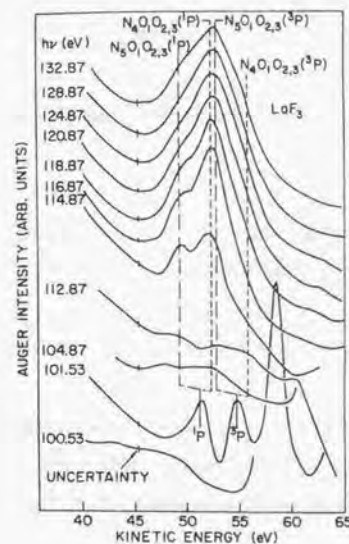
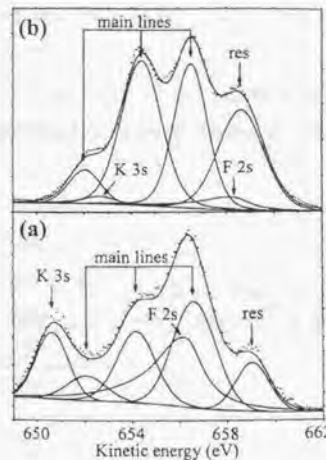


図 1-5 共鳴オージェスペクトルの例

(a) LaF_3 における $La3d$ 軌道電子を共鳴励起した場合のオージェスペクトル [12]



(b) KF における K1s 軌道電子を共鳴励起した場合のオージェスペクトル [13]

参考文献

1. 例えば, D. J. Fabian, H. Kleinpoppen and L. M. Watson, "Inner-shell and X-ray physics of atoms and solids" (Plenum, 1981).
2. 応用物理学会編, "応用物理ハンドブック" (丸善, 1993).
3. 例えば, ブリッグス, シーア, "表面分析" (アグネ承風社, 1990).
4. 例えば, 日本物理学会編, "シンクロトロン放射" (培風館, 1986).
5. 大柳宏之編, "シンクロトロン放射光の基礎" (丸善, 1996).
6. 市村, 旗野, 井口編, "シンクロトロン放射光" (学会出版センター, 1991).
7. 馬場祐治, ふんせき, 3, 187 (1995).
8. 例えば, M. N. Piancaastelli and J. -J. Pireaux (ed), "Proceedings of the sixth international conference on electron spectroscopy, ICES 6" (Elsevier, 1995).
9. J. Ghijsen, L. H. Tjeng, H. Eskes, G. A. Sawatzky and R. L. Johnson, Phys. Rev. B42, 2268 (1990).
10. 例えば, "物性物理の新概念" (培風館, 1990).
11. L. H. Tjeng, C. T. Chen, J. Ghijsen, P. Rudolf and F. Sette, Phys. Rev. Lett. 67, 501 (1991).
12. T. Miller and T. -C. Chiang, Phys. Rev. B29, 1121 (1984).
13. H. Aksela, E. Kukk, S. Aksela, A. Kikas, E. Nommiste, A. Ausmees and M. Elango, Phys. Rev. B49, 3116 (1994).

第2章 実験方法

2.1 軟X線ビームライン BL-27A

本研究は、高エネルギー研究所（現高エネルギー加速器研究機構）フォトンファクトリー軟X線ビームライン BL-27A において行われた [1,2]。概略を図 2-1 および 2-2 に示す。本ビームラインの最大の特徴はウラン等の核燃料、または生物試料用 RI トレーサが非密封で使用できることであるが、本研究ではこれらは使用しなかったため詳細は割愛する。図 2-1 は実験ステーションである。光源（図下方）から見て上流側に放射線生物実験ステーション(RB station)が位置し、最下流に本研究で使用了光電子分光装置が設置されている。本ビームラインのもう一つの特徴は、分光結晶として InSb(111)2 結晶モノクロメータを採用しているため、光電子分光としてはエネルギーの大きい 1.8keV から 6keV までの軟X線放射光が利用できることである。エネルギー分解能は 1/2000 以上であった。

図 2-2 は、光学系の概略である。ここでは、放射光ビームを集光および単色化し、実験ステーションに導く。それとともに、放射光ビームの整形および強度モニタを行う。内部は、250L/sec のイオンポンプおよび 300L/sec のターボ分子ポンプにより超高真空に保たれる。放射光ビームは、Pt 製ミラーによって集光され、InSb(111)2 結晶モノクロメータにより単色化される。モノクロメータの角度掃引は、駆動用パルスモータおよび制御用コンピュータにより行われる。モノクロメータと放射光ビームの角度を変えることにより、光エネルギーを 1.8 から 6keV まで変化できる (2.4 章)。

単色化されたビームは、整形用スリットにより数ミリ角から 2 ミリ角程度の大きさに絞られる。各スリットは上下左右方向にマイクロメータに接続されている。銅メッシュでは、放射光照射に伴う二次電子放出量を測定し、ビーム強度を決定する。これについては 2.4 章で述べる。

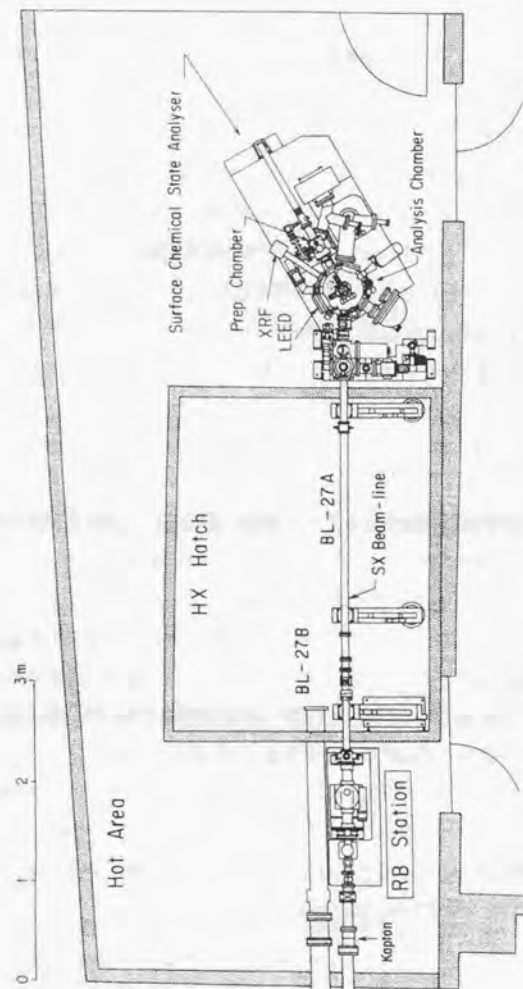


図 2-1 BL-27A 実験ステーション [2]

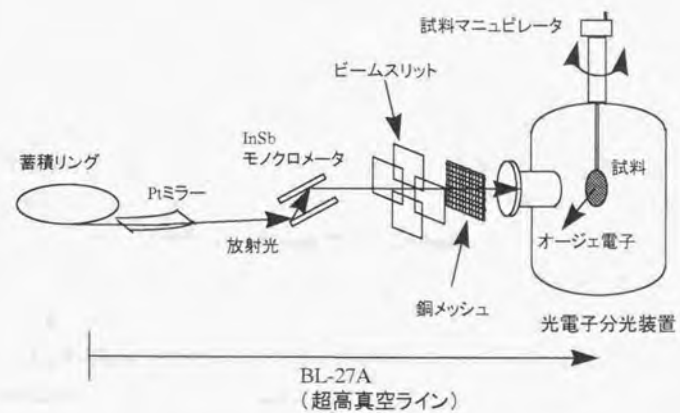


図 2-2 BL-27A 光学系概略

2.2 光電子分光装置

超高真空中において、オーグեսペクトル, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy; X線光電子分光)スペクトル, 脱離イオン等の測定を行う装置である。超高真空チャンバー, 半球型電子エネルギー分析器, 試料マニピレータ, 四重極型質量分析器, 吸着分子導入系およびスパッターイオン銃等から構成される。図 2-3 に本装置の概略を示す。

2.2.1 試料導入部

図 2-3 ①の部分である。固体試料を大気中から測定装置に搬入するとともに、試料表面の清浄化を行う。分析チャンバー上段に ICF114 フランジを介して配置されている。両者の間は 50 mmφ のゲートバルブで仕切られている。径 150 mm, 長さ 200 mm のステンレス製で、内部はロータリーポンプ (220 L/min), ターボ分子ポンプ (240 L/sec), イオンポンプ (120 L/sec) およびチタンサブリーメーションポンプ (50 A) により $\sim 10^{-8}$ Pa の超高真空中に到達可能である。試料は、径 10 mm の試料ホルダーに取り付けられる。さらに、試料ホルダーは試料搬入用ロッド先端に取り付けられる。この後、真空排気により ~ 30 分で $\sim 10^{-8}$ Pa の真空中に到達する。試料表面研磨用ステンレスナイフにより、表面を切削し清浄化した後、ゲートバルブを開け試料を分析チャンバーに搬入する。

2.2.2 試料分析部

図 2-3 ②の部分である。固体試料あるいは低温吸着分子試料からのオーグエ電子, 光電子および脱離粒子の強度やエネルギー分布を測定する。以下の部分から構成される。

(1) 分析チャンバー

上下 2 段構造を有する。半径 40 cm, 高さ 670 mm, 肉厚 5 mm のミューメタル製である。上段には LEED (Low Energy Electron Diffraction) およびアルゴンイオンスパッタ用、また下段は放射光ビームの高さに合わせられており、オーグエ電子分光, XPS, 脱離粒子測定および吸着ガス導入用である。内部は、ロータリーポンプ (220 L/min), ターボ分子ポンプ (240 L/sec), イオンポンプ (400 L/sec) およびチタンサブリーメーションポン

プ (50 A) により、超高真空中に到達可能である。

以下で説明する実験装置を取り付けた状態で、 ~ 24 時間ベークを行うことにより到達真空中 $\sim 1 \times 10^{-8}$ Pa を得た。

(2) 半球型電子エネルギー分析器 (図 2-3(A); 以下同様表記)

VSW 社の Class-100 型分析器を改造した。BL-27A では 1.8-6 keV までの X 線を利用できるため、このエネルギーを有するオーグエ電子を測定することが必要となる。市販の電子エネルギー分析器は通常 3 keV 以下のエネルギーのみ測定可能なため、電子レンズ系を改造し高耐圧仕様にした。レンズ系-アース間の絶縁碍子を高耐圧用のそれに交換するとともに、レンズ系全体をアースから遠ざけた。これによりエネルギー 5 keV 以下の電子が測定できた。しかし、5 keV 以上のエネルギー領域では放電が起こるため、この場合には、試料に 1 kV の負電圧を印加し測定した。その他の詳細は以下の通りである。

(a) 軌道半径および焦点距離: 100 mm および 150 mm。

(b) 検出器: シングルチャンネルトロン方式を採用しており、分解能は最大 20 meV である。検出感度は、Ag3d_{5/2} 光電子ピークの半値幅 0.6 eV において 300 WMgK α 線使用下で 5×10^5 cps であった。

(c) 検出電子エネルギー: 2.5~6000 eV。

(d) バスエネルギー: 10~90 eV 可変であり、小さいほど高分解能測定が可能である。

(e) 時定数: 0.033~100 sec。

分光器のバスエネルギーを 10 eV として最大分解能とし、 $h\nu=2000$ eV において金板からの Au4f 光電子ピークを測定したところ、ピークエネルギー幅 1.0 eV 以下が得られた。従って光学系のエネルギー分解能は 1/2000 以上である。

(3) 試料マニピレータ (B)

分析チャンバー内で、試料の微小移動および試料交換を行う装置である。VSW 社から購入したものを改造した。固体試料用および低温吸着分子試料用の 2 種類を用意した。

固体試料用マニピレータでは試料交換が行える。これを、試料冷却および加熱が可能となるよう改造した。その他の詳細は以下の通りである。

(a) 試料サイズ: 直径 10 mm および厚さ ~ 1 mm。

(b) 試料面: 放射光に対しほぼ垂直のとき、オーグエ電子収量が最大であった (2.5 章参

照)。このときの試料面と分光器入射スリットとの角度は $\sim 45^\circ$ である。

- (c) 試料移動範囲: x 軸方向に $\pm 12\text{mm}$ 、y 軸方向に $\pm 12\text{mm}$ 、z 軸方向に 16.5cm 、xy 面内回転は $\pm 180^\circ$ 、yz 面内回転は $\pm 90^\circ$ であった。ここで x 軸方向は放射光ビーム方向、y 軸は放射光と垂直方向、z 軸は上下方向である。
- (d) 試料加熱: 試料背面に備えた電子衝撃式加熱銃により行われる。フィラメントにはタングステン線を採用した。加熱温度は最大 850°C 。試料とフィラメント間の最大印加電圧は 3 kV 、最大フィラメント電流は 5 A である。
- (e) 試料冷却: 液体窒素フローによる。試料ホルダー直上に取り付けた径 $\sim 40\text{mm}$ および長さ $\sim 60\text{mm}$ の Cu 製液体窒素溜めに液体窒素を流す。そこに取り付けられた銅メッシュにより熱伝達を行い、試料ホルダーを冷却する。到達温度は -90°C であった。

固体試料の加熱は試料表面を清浄化するため行いが、この際、表面層から特定の元素が蒸発する。これを避けるため、固体試料の表面清浄化は、後述するナイフエッジでの削り出しにより行った。

低温吸着分子用試料マニピレータ先端部を図 2-4 に示す。本マニピレータの仕様は、試料交換を行えない点を除き固体試料用マニピレータと同様である。先端には径 $\sim 40\text{mm}$ 、長さ $\sim 60\text{mm}$ の液体窒素溜めを設けており、液体窒素フローにより基板冷却が行える。液体窒素溜めの先端に径 $\sim 1.5\text{ mm}$ 程度のニッケル線をネジで固定し、その先端に径 $\sim 15\text{mm}$ 、厚さ $\sim 1.5\text{mm}$ の金属基板を $\phi 2\text{mm}$ ネジで固定した。基板にはアルメルクロメル熱伝対を接続し、試料温度を測定した。常温から液体窒素を流し始め、10 分以内に基板温度 80K に到達した。

基板後部には電子衝撃加熱用の電子銃を設けてあり、基板表面の清浄化が行える。フィラメントはタングステンを使用した。電子銃-基板間の最大印加電圧は 5 kV 、またフィラメント最大電流は 5 A である。電子銃には EUROTHERM 製温度コントローラが接続されており、 $80-1100\text{ K}$ の範囲で、時間に対し等速昇温が可能である。昇温率 $10-30^\circ\text{C}/\text{min}$ において等速昇温可能であることを確認した。これにより単層吸着分子での分光測定が可能となった。

(4) 四重極質量分析装置 ((C))

共鳴励起によるイオン等の光刺激脱離実験を行うためのものである。市販の日本真空 (ULVAC) 社製 QMS-1000 を改造した。通常の四重極質量分析計では、気体原子あるいは

分子をフィラメントによりイオン化し、イオン電流をアナログ測定する。この測定法により、放射光照射に伴う脱離粒子の測定を試みたが、脱離量が微量のため測定不能であった。このため、分析計直後にプリアンプを接続し感度を上昇させた。プリアンプの出力はカウンターで読み取った。これにより脱離正イオン測定が行えた。その他の詳細は次の通りである。

- (a) 測定範囲: 質量数 $1-1000$ (原子単位)。
- (b) 分解能: 1 (原子単位)。
- (c) 検出種: 正イオン、負イオンおよび中性粒子であるが、本研究では正イオンのみが観測された。
- (d) 掃引速度: $0.1-1000\text{ sec}/\text{scan}$ 。
- (e) 取り付けおよび軸出し: ベローズおよびポートアライナーにより行う。

(5) 吸着分子導入系

金属基板上に分子を吸着させるための装置である (図 2-5 および 2-6)。図 2-3(E) の下部、放射光ビームと同一の高さに位置する。低温吸着分子実験において使用した試料は常温で液体である。これらを ICF34 フランジ付きガラスアンプルに封入し、図 2-5 のようにターボ分子排気系および分析チャンバーに接続した。内部真空度は mTorr まで直読可能なピラニゲージにより読み取った。試料はアンプル中で気化し、ガラスフィルターを通じ分析チャンバー中に流入し基板上に吸着する。このガラスフィルターにより、基板全面に渡り分子が吸着する。ガラスフィルターは直進導入機により $\sim 60\text{mm}$ 移動可能であり、吸着時のみ基板前面に位置させる。使用法は 2.4 章で述べる。

(6) 結晶方位解析装置 (LEED) ((D))

試料表面の結晶構造を確認するための装置である。低温吸着分子試料用基板である、Cu(100)に用いた。電子ビーム電圧は最大 3 kV 、ビーム電流はビーム電圧 100V で $1\text{ }\mu\text{A}$ 以上。試料面でのビーム系は $1\text{ mm}\phi$ 以下である。

(7) XPS 用 X 線源 ((E))

放射光利用実験のための準備実験用である。Mg と $\text{TiK}\alpha$ 線が利用できる。試料表面の清浄性をこれを用い確認した。印加電圧 10 kV 、エミッション電流 5 mA において、金板

から放出される Au4f 光電子ピーク強度は約 10^{10} cps であった。アノードには Mg および TiK α 線を用い、両者を切り替えて使用する。出力は 15 kV, 50 mA 以上、最大 750 W である。

(8) スパッター用銃

図 2-3(E)の直下に取り付けられており、試料表面の清浄化に用いる。ガスにはアルゴンを用いた。イオンエネルギーは、表面構造の変化を抑えるため 500 eV と低くした。フィラメント電流 1 A でのイオンエミッション電流は $\sim 10 \mu\text{A}$ であった。大気中機械研磨した金属試料について、30–60 分のスパッタにより表面不純物の光電子ピーク強度が測定限界以下となった。

(9) 中和電子銃 (F)

絶縁体や低温多層吸着分子では、電流が流れにくいいため正孔の中和が行われず、帯電する。これにより、オージェピークのエネルギーやピーク形状が経時変化することがある。本装置によりこれを防止した。試料表面から $\sim 30 \text{ cm}$ の距離に位置する。使用条件は、フィラメント電流 1.6 A, 電子エネルギー $\sim 0 \text{ eV}$ であった。

(10) ナイフエッジまたはやすり (G)

固体試料の表面清浄化のためのものである (図 2-7)。固体化合物試料は、アルゴンイオンスパッタや加熱により表面清浄化を行うと、表面層近傍から酸素など特定元素が蒸発し、組成が変化する。このような試料の表面層のみを厚さ 0.1–0.5 mm 切削し、分光測定可能な清浄表面を得た。

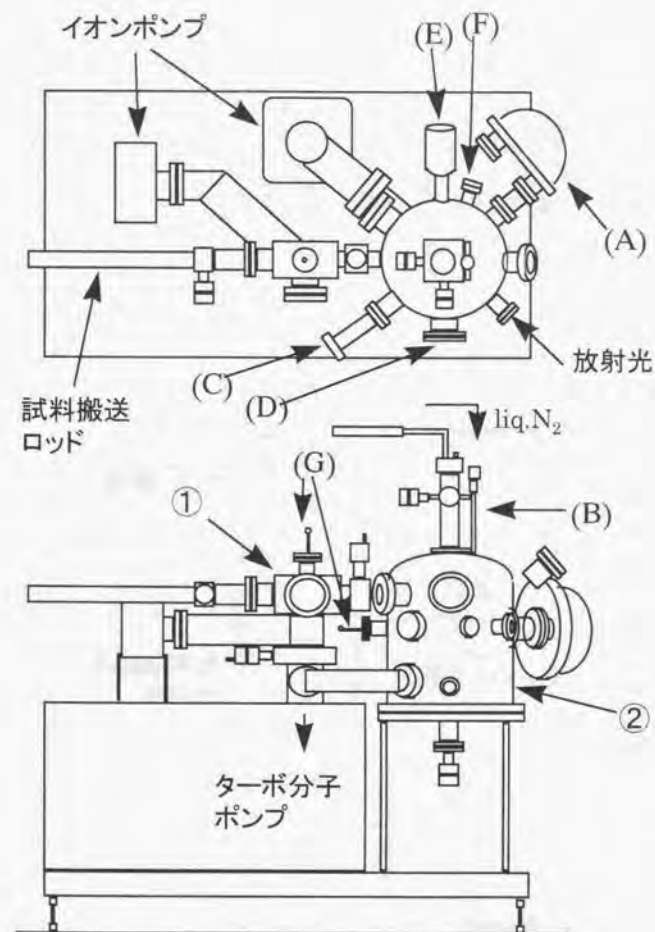


図 2-3 光電子分光装置

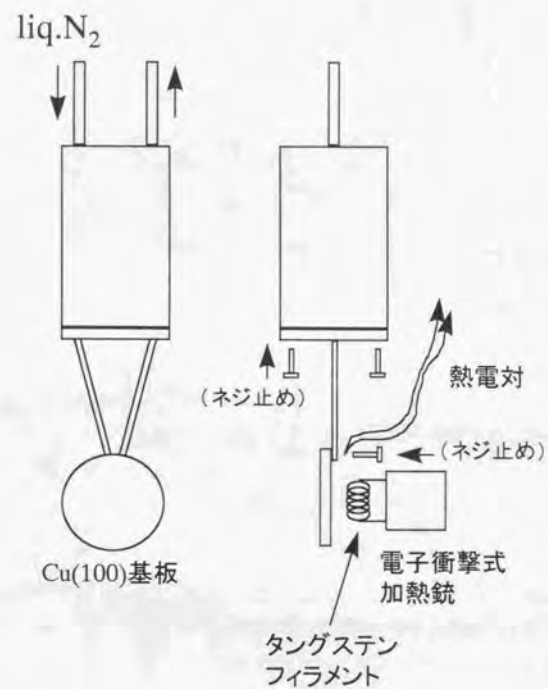


図 2-4 低温吸着分子用マニピレータ先端部

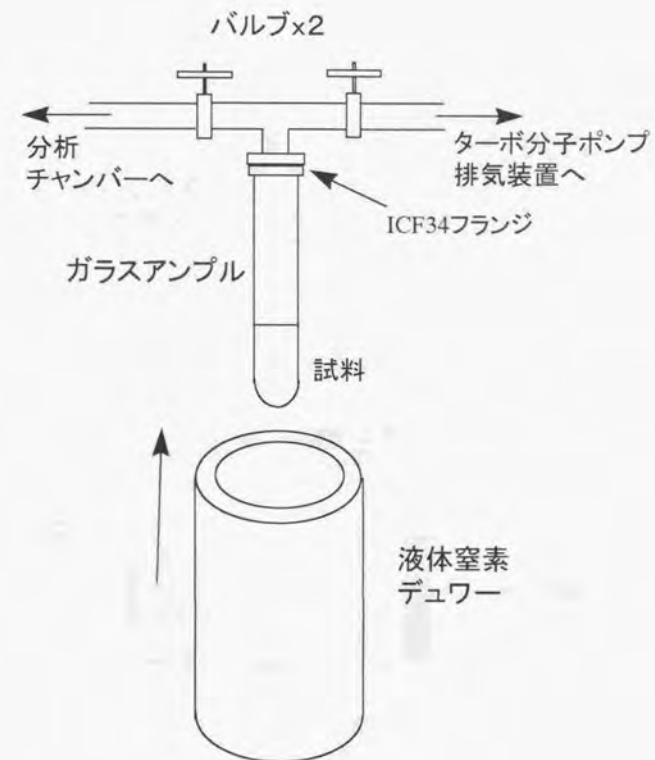


図 2-5 吸着分子導入系(1)
ガラスアンプル付近

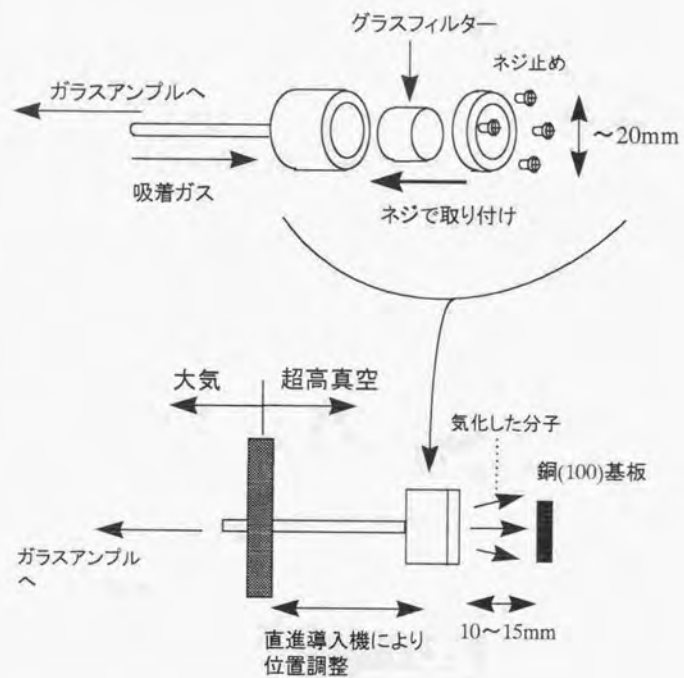


図 2-6 吸着分子導入系(2)

(上図) グラスフィルター付近、(下図) 吸着時の様子。

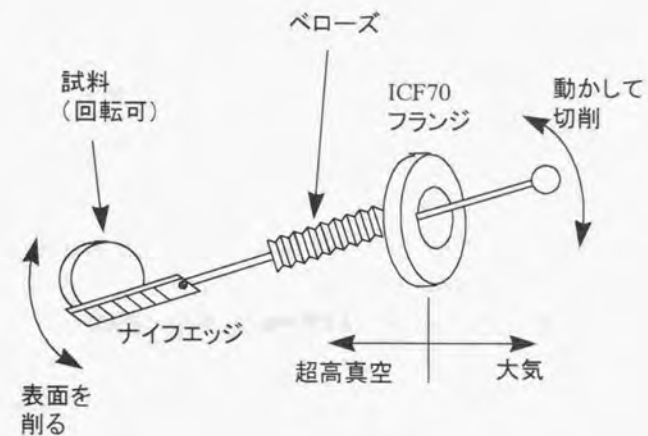


図 2-7 ナイフエッジ

2.3 試料調製

2.3.1 固体試料

固体試料として用いられたのは、4d 金属単体、4d 金属酸化物、その他 4d 金属化合物、ストロンチウム化合物、リン化合物およびイオウ化合物である。これらは表 2-1 にまとめた（純度 99.9~99.99%，フルウチ化学）。調整法は以下の通りである。

(1) 固体リン化合物

GaP はイオウにより電子ドーピングされた工業用ウェハーで、キャリア濃度は $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。これをダイヤモンドカッターで 1cm 角に切断し、超高真空中やすりがけして清浄表面を得た。その他リン化合物は、市販の粉末試薬である。これらを電気炉中 150°C 程度で乾燥させ、直径 1cm、厚さ 1mm のペレットにプレス成型した。熱重量分析により、この温度では相転移または分解による重量変化が起こらないことを確認した。これらは、試料導入チャンバーに導入直前、ヒートガンにより ~100°C に加熱し、表面の炭化水素を除去した。多くの場合、不純物に由来する光電子ピーク強度は検出限界以下であった。また、必要に応じ表面を切削し清浄表面を得た。

(2) 4d 遷移金属単体およびその化合物

4d 遷移金属単体 (Nb, Mo) については、厚さ ~1 mm の金属板を用いた。これらを径 ~1 μm のダイヤモンドペーストを使用して機械研磨し、アセトン洗浄後試料導入チャンバーに導入した。さらに、分析チャンバー内において、ナイフエッジを使用し表面を切削した。

4d 遷移金属酸化物については、二通りの清浄表面作成を試みた。一つは、金属板を 500–800 °C で空気中加熱し、表面酸化膜を形成するものである。試料導入チャンバーに導入直前、ヒートガンで加熱して表面の炭化水素を除去した。必要に応じ、ナイフエッジで表面を切削した。他の一つは、市販の粉末試薬を直径 10mm、厚さ 1 mm の円盤状にプレス成型し、空気中で加熱して焼結させるものである。二つの方法で作成した試料において、測定スペクトルは同一であった。ただし、 MoO_2 は空気中加熱すると MoO_3 へと酸化されるので、市販試薬をプレス機で成型し表面切削して測定を行った。

MoS_2 は層状構造を持つため、超高真空中メンディングテープ等で劈開し清浄表面を得た。 ZrN はディスク状試料をナイフエッジで表面切削し清浄表面を得た。

(3) ストロンチウム化合物

(2) で述べた方法と同様である。 SrO は粉末を電気炉中で乾燥させてペレットとし、表面をナイフエッジで切削した。 SrF_2 は市販単結晶の表面を切削した。また、 SiAg および SrSi_2 は多結晶ディスク状試料を表面切削した。

(4) その他固体化合物

SiC は CVD (Chemical vapor deposition) 法で作成した薄膜試料をナイフエッジで清浄化した。 Li_2SO_4 は、上述のリン酸化物と同様の方法で作成した。

2.3.2 低温吸着分子試料

吸着分子は表 2-2 に示した。これらの Si, P, S および Cl 1s (K) 軌道を共鳴励起した。試薬純度は 99.9 % 以上である（関東化学）。前述の通り、これらはガラスアンプルに封入し、分析チャンバーに接続した。含有不純物は以下の通りに除去した（図 2-5 および 2-6 参照）。

(1) 液体窒素によって試料を固体化する。

(2) バルブを開き、ターボ分子ポンプによってアンプル内を排気する。この際、不純物ガスが排気されるため吸着分子導入系内部の真空度は最大 ~Torr まで悪化する。

(3) 数分排気して再びバルブを閉め、液体窒素デューワーを取り除き試料を液体に戻す。

(4) 再び (1) に戻る。(2) の際の真空度の悪化が、ピラニゲージ上で認識されない 10^{-3} Torr 以下に達するまで繰り返す。

本研究では、金属基板として Cu(100) を採用した。これは、以下の理由により化学的不活性な材質が適していると判断したためである。本研究では、多層吸着分子試料の作成においては、~600 層の分子を吸着させた。分子は閉殻構造をなしているため、オージェ電子が放出される分析深さにおいては、分子状物理吸着するものと予想される。この試料での測定結果を単層吸着分子でのそれと比較する場合、分子状物理吸着したものと比較すべきである。実際、 CS_2 および $\text{SiCl}_4/\text{Cu}(100)$ 系の場合、分子は物理吸着することが分かった。

測定用試料の作成法は以下の通りである（図 2-5 および 2-6 参照）。

(1) 基板をアルゴンスパッタと 900K でのアニーリングを数回程度繰り返すことによって清浄表面を得る。表面構造は LEED パターンにより確認する。

(2) 基板を液体窒素フローにより 80K に冷却する。

(3) ガラスアンプルのバルブを開き、吸着ガス導入系内に所定の真空度まで試料を導入する。

(4) 基板の手前～1cm までガラスフィルター先端を近づけ、バルブを開き分子を吸着させる。この際、分析チャンバー内の真空度は $\sim 10^{-6}$ Pa であった。

上述の通り、多層吸着試料の場合、吸着量は ~ 600 分子層であった。吸着量は、吸着ガス導入系の真空度(Torr)と吸着時間(sec)の積で表される。そこで、一分子層吸着量は、昇温脱離スペクトルを測定し、吸着時間と導入系ガス圧と吸着量との関係を決定することで求めた。この値は、いずれの分子においても、 ~ 0.05 Torr \cdot sec であった。単層吸着試料は、以下の方法で作成した。まず昇温脱離スペクトル測定から、単分子層の脱離温度と 2 層目以上の分子層の脱離温度を決定する。その後、基板を再度清浄化し、その上に分子を ~ 2 分子層吸着させる。再び昇温脱離スペクトルを測定し、単分子層のみが残る温度で昇温を止める。CS₂ および SiCl₄ の場合、単分子層の脱離温度は ~ 140 K、2 層目以上の脱離温度は ~ 120 K であった。従って、温度は ~ 140 K まで上昇させ、単層吸着分子のみを残した。

以上述べた固体試料および低温吸着分子試料の表面清浄性は、XPS 測定により、炭素や酸化膜など不純物が測定限界以下であること、および光電子ピークがシャープであることにより確認した。XANES スペクトルが報告されているものは、同一スペクトルであることも確認した。スペクトル測定中もオージェピークや光電子ピークの形状を確認し、試料の分解や変質が起こっていないことを確認した。

表 2-1 本研究で使用了固体物質¹⁾

励起元素	物質
P	GaP Na ₂ HPO ₄ Ca ₃ (PO ₄) ₂ Na ₂ HPO ₃ CaHPO ₃
S	MoS ₂ Li ₂ SO ₄
Sr	SrO SrF ₂ SrTiO ₃ SrSi ₂ SrAg
Y	Y ₂ O ₃
Zr	ZrO ₂
Nb	Nb metal Nb ₂ O ₅
Mo	Mo metal MoO ₂ MoO ₃ Li ₂ MoO ₄ MoS ₂

1) Si, P および S 化合物はこれら元素の 1s 軌道を、また他の物質では、Sr および 4d 金属の 2p 軌道を励起した。

表 2-2 本研究で低温吸着試料に用いた分子¹⁾

励起元素	分子
Si	SiCl ₄ Si(CH ₃) ₃ Cl
P	PCl ₃
S	C ₃ H ₇ SH CS ₂ 単層 CS ₂ 多層
Cl	SiCl ₄ 単層 SiCl ₄ 多層 Si(CH ₃) ₃ Cl PCl ₃ CCl ₄

1) 単層および多層で区別されたもの以外の分子は全て多層吸着である。

2.4 測定

最初に、照射される放射光ビームの強度を測定する。次に、XANES (X-ray absorption near edge structure; X線吸収端近傍構造) スペクトルを測定し、非占軌道あるいは伝導帯のエネルギー準位構造を決定する。吸収ピーク近傍の主な $h\nu$ を選び、オージェスペクトルを測定する。また、低温吸着分子では $h\nu$ を変えつつ脱離イオン収量を測定する。放射光ビーム強度が $h\nu$ によって変化する場合には、ビーム強度でスペクトルを規格化する。以下にこれらの詳細を記す。

2.4.1 放射光ビーム強度

放射光ビームは、集光用 Pt ミラーおよび InSb 結晶を通過するため、その強度は $h\nu$ に対し一定ではない。本研究では、ビーム強度を光電流として測定し、オージェピーク強度を規格化した。

図 2-8 は、試料直前に位置する銅メッシュおよび金板試料からの光電流の $h\nu$ 依存性である。角度は、InSb 結晶面に対する鉛直線と放射光ビームとのなす角である。角度掃引により $h\nu$ は 1.8 から 6 keV まで変化する。4–6 keV において、強度が急激に低下することが認められる [3]。2.1 keV 近傍の急激な強度減少は、Pt ミラーにおける Pt 3d_{5/2,3/2} 軌道の吸収による。また、3.7–5 keV の凹凸は InSb による吸収である。これら $h\nu$ 領域でスペクトル測定を行う際には、得られたスペクトルをビーム強度 (光電流強度) で規格化した。

2.4.2 XANES スペクトル

XANES スペクトルの定義は、 $h\nu$ が内殻軌道の吸収端近傍にある場合の光透過率である (図 2-9)。吸収端近傍での透過率の $h\nu$ 依存性測定により、非占軌道における原子軌道の状態密度曲線が決定される [4–7]。透過率測定は、本研究における固体試料や吸着分子試料では行えない。本研究では、オージェ遷移等で放出される二次電子収量を測定することで XANES スペクトルと見なした。

図 2-10 に示す通り、2 種のスペクトル測定法が存在する [7]。一つは全電子収量法

(total electron yield; TY)で、試料表面から放出される全電子収量を測定する方法である。すなわち、二次電子を放出する全過程からの寄与が測定される。もう一つの方法は部分電子収量法(partial electron yield; PY)であり、特定エネルギー電子のみを測定する。この方法では、特定過程への $h\nu$ に対する遷移強度が分かる。本研究では、これら2種類の方法を採用した。TY法によるスペクトルは試料電流を電流計により測定することで、またPY法によるそれは電子エネルギー分析器の分析エネルギーを目的のそれに合わせることで測定した。本研究では、 $KL_{2,3}L_{2,3}$ あるいは $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ オージェ遷移を主に観測したので、PYスペクトル測定ではこれらピークにエネルギーを合わせた。絶縁体および低温多層吸着分子では、試料帯電によりオージェピークが低エネルギー側にシフトするため、オージェピークエネルギーより ~ 50 eV 小さいエネルギーの電子を測定した。

2.4.3 オージェスペクトル

XANES スペクトルにおける、吸収ピーク近傍の $h\nu$ を10点から数10点選び、オージェスペクトルを測定した。放射光ビームと電子分析器入射口との角度は $\sim 45^\circ$ 固定であるので、試料の角度を変えてオージェ電子収量の強度を求めた。最大強度は、試料を放射光ビームに対してほぼ垂直にした時得られた。光照射によって表面組成が変化する可能性がある場合には、測定中に光電子ピークの形状を頻繁に確認し、変化のないことを確認した。また、絶縁体および低温多層吸着分子における試料帯電は中和電子銃により防止した。

測定スペクトルにおけるオージェピークについては、ピークフィッティングによりその面積およびエネルギー幅を求めた。その際、二次電子バックグラウンドは、Shirley法により見積もった[8]。ピーク強度あるいはピークエネルギー幅は、ローレンツ関数を取り入れたカーブフィッティングにより求めた。

2.4.4 脱離イオンスペクトル

吸収端近傍において $h\nu$ を変えつつ、脱離イオン収量を測定した。放射光ビームと質量分析器入射口との角度は、 $\sim 150^\circ$ 固定であるため、試料面角度を変えて測定条件を決定した。最大収量は、基板面と放射光ビーム角度が $\sim 15^\circ$ の斜入射条件の場合得られた。このときの試料表面と質量分析器入射口のなす角度は $\sim 20^\circ$ であった。

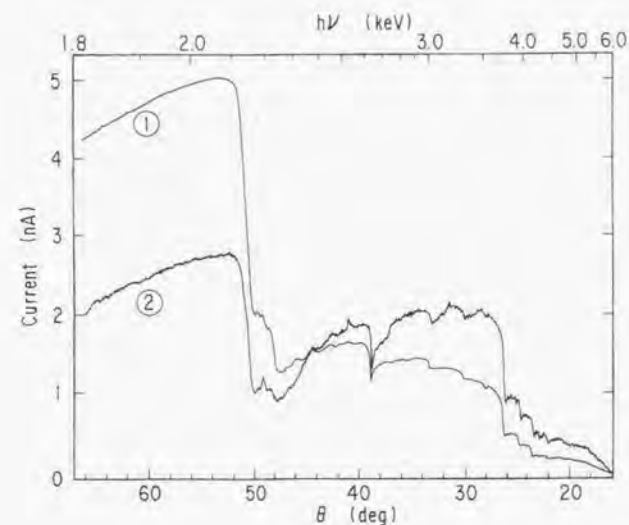


図2-8 モノクロメータ角度と二次電子収量の関係

①および②は、それぞれ金板および銅メッシュからの二次電子収量を表す。

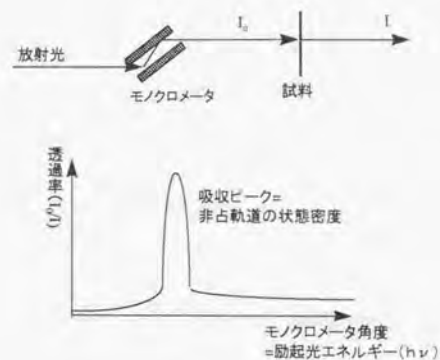


図 2-9 XANES 法概念図

$h\nu$ をスイープさせる (=モノクロメータの角度を変える) と同時に、光の透過率を測定する。 I_0 は入射光強度、また I は透過光強度。

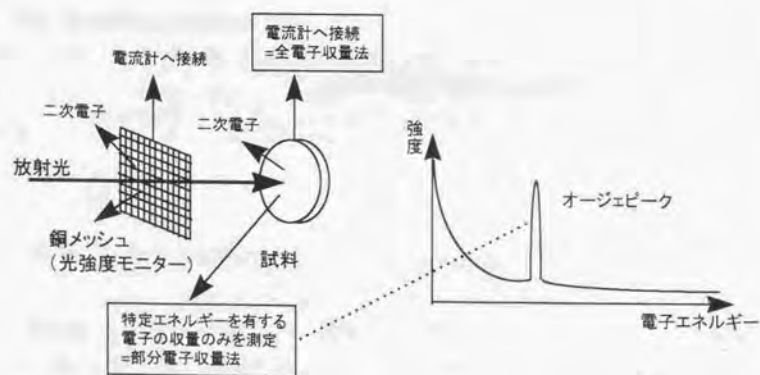


図 2-10 XANES スペクトル測定法

参考文献

1. H. Konishi, A. Yokoya, H. Shiwaku, H. Motohashi, T. A. Sasaki, et al, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A372, 322 (1996).
2. 佐々木貞吉, 馬場祐治, 山本博之, 私信.
3. J.H. Scofield, UCRL-51326, Lawrence Livermore Laboratory (1973).
4. 例えば, 日本物理学会編, “シンクロトロン放射” (培風館, 1986) .
5. 大柳宏之編, “シンクロトロン放射光の基礎” (丸善, 1996) .
6. 市村, 旗野, 井口 (編), “シンクロトロン放射光” (学会出版センター, 1991) .
7. J. Stöhr, “NEXAFS spectroscopy” (Springer-Verlag, 1992).
8. D. A. Shirley, Phys. Rev. A7, 1520 (1973).

第3章 1s(K)および2p_{3/2}(L₃)共鳴励起に伴うオージェ遷移

3.1 ワイドスペクトル

3.1.1 1s(K)共鳴励起

多層吸着CS₂におけるS1s吸収端で測定したXPSワイドスペクトルを図3-1に示す。挿入図は、S-KL_{2,3}L_{2,3}オージェ電子収量法で測定したS1s-XANESスペクトルである。hv=2470eVおよび2473eVの吸収ピークは、S1sから3p*への遷移である。このスペクトルは気相におけるものと一致する[1]。これは、多層吸着系においても閉殻分子であるため分子間相互作用が小さく、各分子軌道は局在することによる。CS₂は直線3原子分子であり、中心原子は炭素である。分子軌道計算から、2470 eVおよび2473 eVの吸収ピークは、π*軌道およびσ*軌道への遷移である。また、2478 eVのピークは、S4p*, 5p*への遷移である[1]。励起電子の準束縛状態である形状共鳴であるため、ピーク幅が広い[2]。

XPSスペクトルにおいて、hvが吸収ピークよりはるか大きい場合、1s軌道のイオン化に由来するノーマル・オージェピークのみ観測される。良く知られているように、ノーマル・オージェ電子のエネルギーは元素固有であり、hv依存性はない[3]。結合エネルギーの文献値([3]; 付録)から、ピークエネルギー値は、KL_{2,3}V遷移に対し、次の半経験式から見積もられる[4]。

$$E^a(KLV) =$$

$$E^a(K) - E^a(L) - E^a(V) - Z(E^{Z+1}(L) + E^{Z+1}(V)) - E^a(L) - E^a(V) \quad (式1)$$

ここでE^a(K)等はK殻結合エネルギー、Zは原子番号、Z+1は一つ上の原子番号を表す。Zは実験値と一致させるためのパラメータであり、近似的には0.5である。原子番号が一つ上の原子の結合エネルギーが関与するのは、中間状態で1s軌道に正孔を有する一価正イオンが生成するためである。

吸収最大のhv(hv₀, π*)ではいくつかのピークの強度が増大する。共鳴励起により内殻正孔の生成率が増大するためである。最大強度を示す~2110 eVのオージェピークのエネルギーは、hv=2487.6 eVにおけるKL_{2,3}L_{2,3}ノーマル・オージェピークのそれより~3 eV大きい。このエネルギー近傍には、KL_{2,3}L_{2,3}ピーク以外位置しない。従って、これ

は図3-2に示すKL_{2,3}L_{2,3}スペクテータ・オージェ遷移に起因するピークであると判断される[2,5]。この遷移では、励起電子(スペクテータ電子)がオージェ電子放出まで非占軌道に留まることにより、ピークエネルギーはノーマル・オージェ電子のそれに比べeVのオーダーで変化しうる(図3-3)[5]。π*共鳴においては、KL_{2,3}L_{2,3}, KL_{2,3}V(Vは価電子帯の軌道)等のピークエネルギーも、対応するノーマル・オージェピークのそれと~3 eV異なるので、スペクテータ・オージェ遷移に由来すると考えられる。

図3-4は、GaPにおけるP1s吸収端で測定したXPSスペクトルである。この場合、hv₀(=2145.3 eV)におけるKL_{2,3}L_{2,3}ピークエネルギーは、hv=2161.5 eVにおけるノーマル・オージェピークのそれと等しい。これは、本系におけるKL_{2,3}L_{2,3}ピークはノーマル・オージェ遷移に起因することを示唆する。これらピーク帰属に関しては第4章で詳論する。

KL_{2,3}L_{2,3}ピークが最大強度を示すことは、定性的には次のように理解できる。すなわち、K殻より浅い軌道のうちエネルギー的に最も近いのはL殻であるため、この軌道からの遷移確率が最大となり、さらに、L殻のうち収容電子数が最大であるのがL_{2,3}殻(2p_{1/2,3/2}軌道)であるためである。

ピーク強度のhv依存性を図3-5に示す。本研究では、電子エネルギーと分析深さの関係は決定されていないため、図は各緩和過程の大凡の分岐比を示す。この電子エネルギー領域では、電子の平均自由行程の変化率は10%程度と推測されるので[6]、分岐率比の誤差は±10%である。S2sおよび2p光電子ピーク以外のピークは、XANESスペクトル同様の強度変化を示す。π*励起におけるKL_{2,3}L_{2,3}ピーク強度は、吸収ピークのはるか上にhvを合せたときと比較し10倍以上にもなる。1.1章で述べた、Cu3p共鳴におけるサテライトピークの強度増大が2-3倍であったことを考慮すると、極めて大きい増加率である。KL_{2,3}L_{2,3}およびKL_{2,3}V(Vは価電子帯の軌道)も比較的大きい強度を示す。増加率は2-3倍である。以上のことから、S1s内殻励起状態はその~90%以上がスペクテータ・オージェ遷移で緩和されると考えられる。

S2sおよび2p光電子ピークもπ*励起で強度が~2倍に増大する。これは、図3-6に示す、(a)光電子ピークと同じエネルギーを与える過程の寄与による。ただし、KL_{2,3}L_{2,3}ピークと比較した場合、その強度は1/25程度である。(b)のパーティシペータ・オージェ遷移[5]では、励起電子は内殻正孔と再結合すると同時にオージェ電子が放出される。また(c)過程では、2sあるいは2p電子が1s正孔と結合すると同時に励起電子がオージェ電子

として放出される。これらピーク強度の $h\nu$ 依存性は、 π^* ピークより少し小さい $h\nu$ で最小を示す。これは、内殻軌道の直接イオン化と共鳴オージェ遷移の干渉効果である Fano 効果で説明できる(図 3-7) [7,8]。すなわち、以上図 3-6(a)–(c)の遷移の間の干渉であると考えられる。

価電子帯領域も、共鳴励起においてその強度は増大するものの、 $KL_{2,3}L_{2,3}$ ピークと比較した強度は \sim %オーダーであった。以上の結果は、Si,P および Cl の各 1s 吸収端においても同様であった。以上のことから、共鳴条件で最も強度が大きい $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移が、共鳴オージェ遷移の詳細を調べる目的に最も適することが分かった。

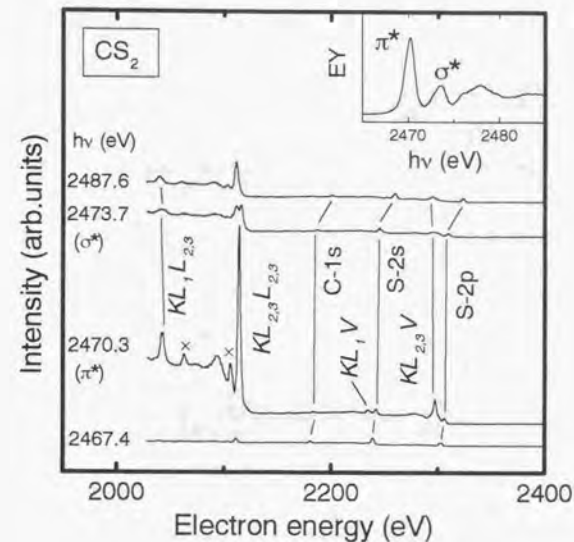


図 3-1 CS_2 における XPS スペクトル

挿入図は $S1s$ -XANES スペクトル。EY は二次電子収量を表す。

×は $S-KL_{2,3}L_{2,3}$ ピークのうちメインピークと終状態が異なるもの。

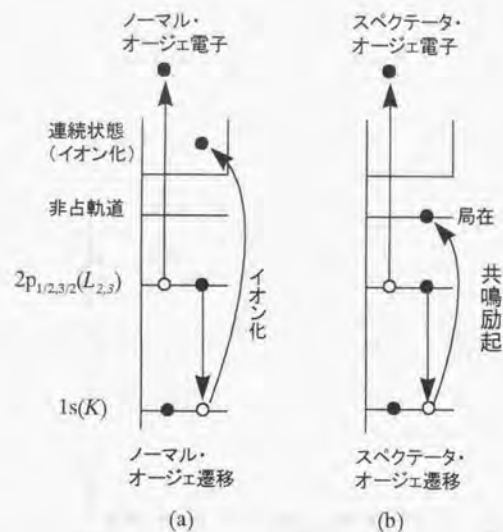


図 3-2 ノーマル・オージェ遷移とスペクテータ・オージェ遷移
スペクテータ・オージェ遷移では、励起電子はオージェ電子放出まで非占軌道に留まる。

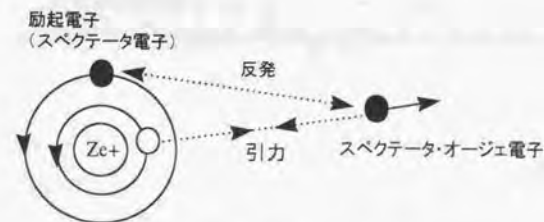


図 3-3 スペクテータ・オージェ遷移における相互作用
スペクテータ・オージェ電子のエネルギーは、励起電子（スペクテータ電子）とオージェ電子との相互作用により、ノーマル・オージェピークのエネルギーに比べ変化しうる。白丸は正孔。

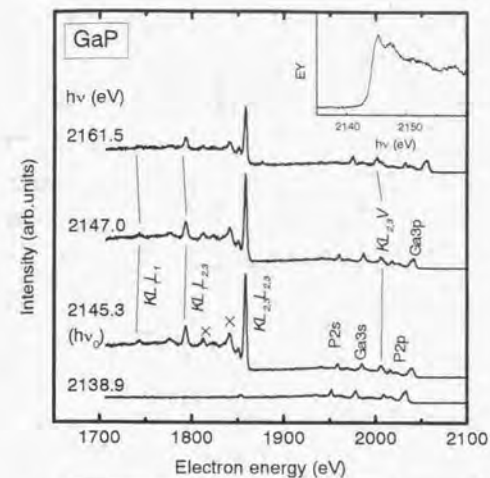


図 3-4 GaP における P1s 吸収端で測定した XPS スペクトル
挿入図は P1s-XANES スペクトル。

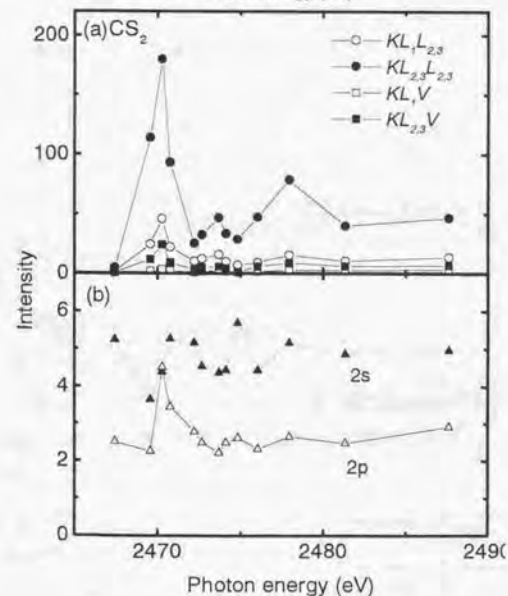


図 3-5 CS₂ における S1s 吸収端での (a) オージェピーク強度、(b) 光電子ピーク強度

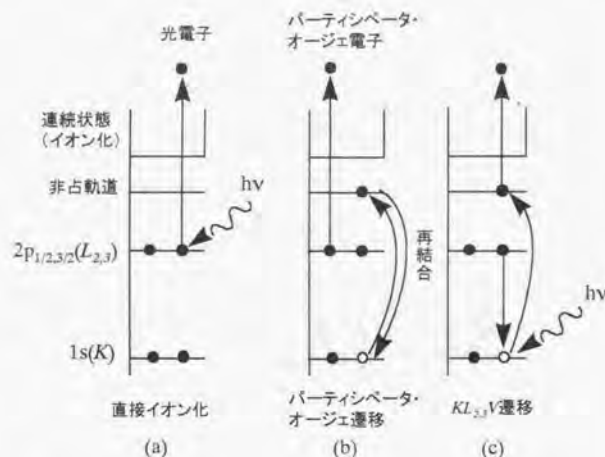


図 3-6 直接イオン化, パーティシペータ・オージェ遷移および $KL_{2,3}V$ 遷移
放出される電子は同じエネルギーを与える。

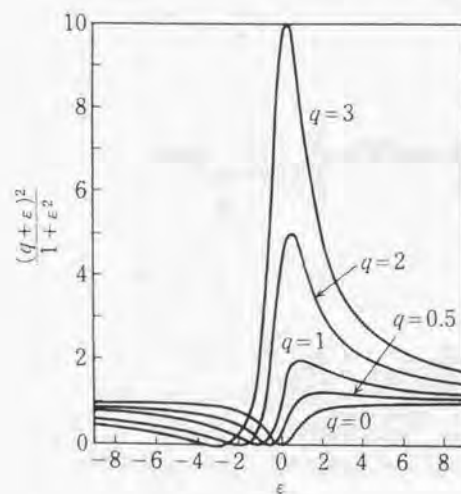


図 3-7 Fano 効果 [8]

吸収最大より少し小さい $h\nu$ で、
吸収強度が最小となる。

縦軸は吸収強度、また横軸は
 $h\nu$ に対応 (ともに任意単位)。

3.1.2 $2p_{3/2}(L_3)$ 共鳴励起

図 3-8 に、4d 遷移金属酸化物 Y_2O_3 において $Y2p_{3/2}(L_3)$ 吸収端付近の $h\nu$ で測定した XPS ワイドスペクトルを示す。挿入図は $Y2p_{3/2}$ 吸収端 XANES スペクトルである。これは文献[9,10]のものと一致する。双極子選択則から、2080 eV 付近の吸収ピークは $Y4d^*$ 成分への遷移である。吸収ピークは、O イオンの結晶場により 2 本に分裂している。低エネルギーおよび高エネルギーピークは、それぞれ t_g および e_g 軌道への遷移である [9-11]。

吸収最大($h\nu=2084.0$ eV)において最大強度を示すのは $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ オージェピークである。このことは前章と同様に理解できる。このピークは、 $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ ノーマル・オージェピーク($h\nu=2089.6$ eV)より数 eV 大きいエネルギーを示す。従って、 $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ スペクテータ・オージェ遷移由来である。

図 3-9 に、各々のピークの強度を $h\nu$ に対しプロットした。 $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ ピークの強度は、共鳴励起において 10 倍以上になる。 $L_3M_{2,3}M_{4,5}$ や $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ ピークも比較的大きな強度を示す。これらのエネルギーも、 $h\nu=2089.6$ eV におけるノーマル・オージェピークのそれらと比較して数 eV 大きいので、スペクテータ・オージェ遷移起源と考えられる。光電子ピーク強度も、数倍程度に増大する。ただし、その強度は $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ ピークの 1/10 以下である。S1s 励起同様、これらは、 $h\nu_0$ より少し小さい $h\nu$ で強度減少を示す。これは、図 3-6 に対応する次の 3 過程の干渉と考えられる。(1)直接内殻軌道から放出される光電子、(2)パーティシペータ・オージェ遷移、(3) $2p_{3/2}$ 電子の共鳴励起後 3d 電子が遷移すると同時に励起電子が放出される $L_{2,3}M_{4,5}V$ オージェ遷移。これらは他の 4d 金属や Sr 化合物でも同様であった。

$2p_{1/2}(L_2)$ 共鳴励起においても同様の測定は行われたが、共鳴における各ピーク強度は $2p_{3/2}(L_3)$ 励起の場合と比較して数分の 1 程度であった。これは、 $2p_{1/2}$ 軌道電子数 (2 個) は $2p_{3/2}$ のそれ (4 個) の半分であるため、共鳴による強度増大が小さいことによる。 $2p_{1/2}$ 共鳴励起における、 $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ に対応する $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ ピークの測定も行ったが、結果は前者と同様であった。

以上の結果は、他の 4d 金属および Sr 化合物でも全く同様であった。本研究では $2p_{3/2}$ 励起の場合には、 $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ スペクテータ・オージェ遷移を詳細に検討した。

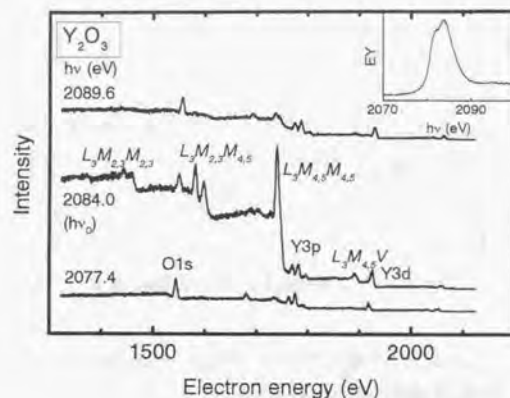


図 3-8 Y_2O_3 における $\text{Y}2p_{3/2}$ 吸収端 XPS スペクトル
挿入図は $\text{Y}2p_{3/2}$ -XANES スペクトル。

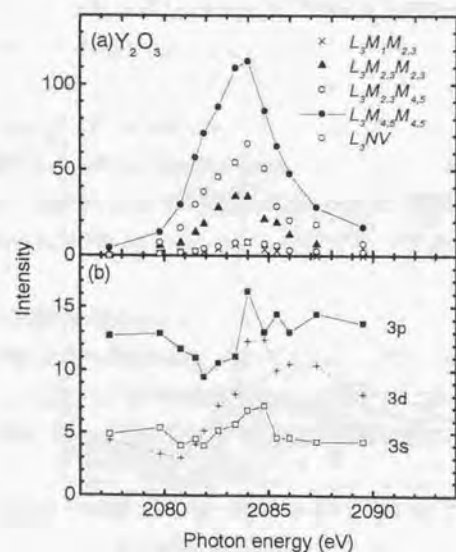


図 3-9 Y_2O_3 における
 $\text{Y}2p_{3/2}$ 吸収端での、(a)オー
ジェピーク強度、(b)光電子
ピーク強度

3.2 パーティシペータ・オージェ遷移

4d 金属の 3d 光電子スペクトルには特異な現象が観測された。 Y_2O_3 において、 L_d 吸収端近傍で測定された 3d 光電子スペクトルを図 3-10 に示す。3d 軌道は、スピン-軌道相互作用により $3d_{3/2}$ と $3d_{5/2}$ 軌道に分裂している。前者の縮退度は 4、後者のそれは 6 であるからピーク強度比は $6/4=1.5$ となる。 $h\nu_0$ (2084 eV) よりはるかに大きい $h\nu=2104.0$ eV で励起した場合、光電子ピーク強度比は ~ 1.2 であり、理論値に近い。ところが、 $h\nu_0$ 近傍では、ピーク強度比は大きく変動する。ピーク強度を $h\nu$ に対しプロットしたのが図 3-11 である。 $h\nu_0$ 付近でピーク比は大きく変動し、 ~ 0.65 まで小さくなる。同様の結果は ZrO_2 、 MoO_3 および Li_2MoO_4 においても観測された。 Li_2MoO_4 で得られたスペクトルを図 3-12 に示す。定性的挙動は Y_2O_3 と全く同じである。これは、前章で述べた直接イオン化・パーティシペータオージェ遷移・ $L_{2,3}M_{4,5}V$ 遷移の干渉効果であると考えられる。 BaF_2 などにおいても同様の現象が観測されており [12]、理論的見地からの説明が望まれる。

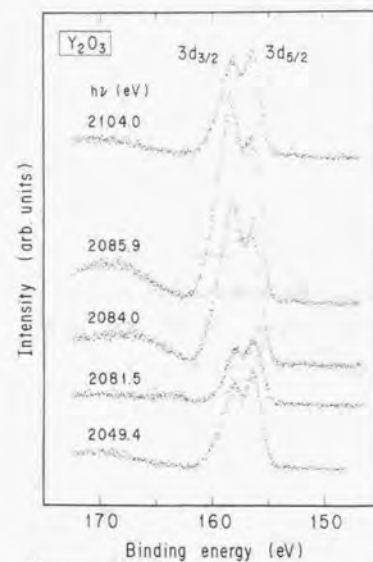


図 3-10 Y_2O_3 における $\text{Y}2p_{3/2}$ 吸収端での $\text{Y}3d$ 光電子スペクトル

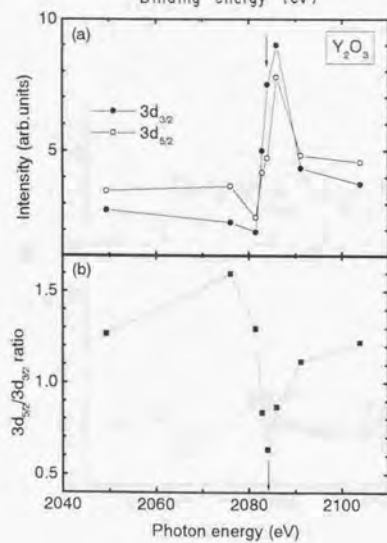


図 3-11 Y_2O_3 における $\text{Y}2p_{3/2}$ 吸収端での、(a) $\text{Y}3d$ 光電子ピーク強度、(b) ピーク強度比

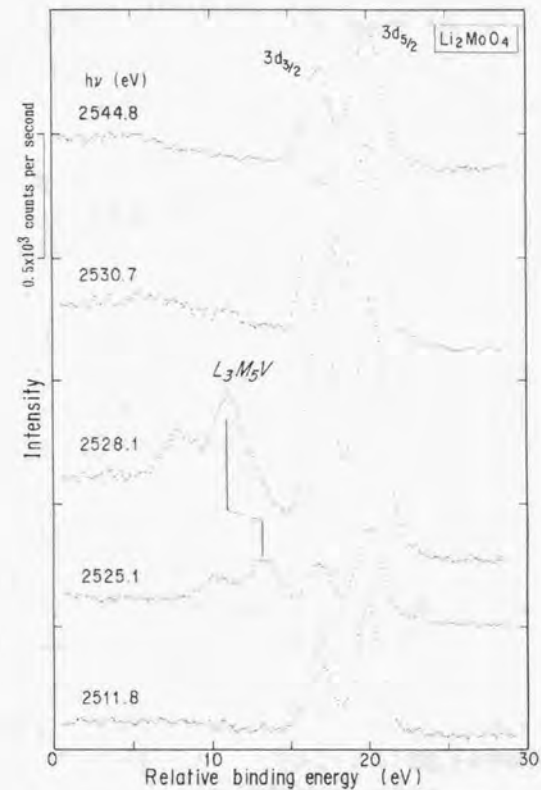


図 3-12 Li_2MoO_4 における $\text{Mo}2p_{3/2}$ 吸収端での $\text{Mo}3d$ 光電子スペクトル

3.3 カスケード・オージェ遷移

$KL_{2,3}L_{2,3}$ および $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 遷移の終状態では、2p および 3d 軌道に 2 個の正孔が残る。これに対し価電子帯軌道から電子が遷移し $L_{2,3}VV$, $M_{4,5}VV$ 等のオージェ遷移が引き続く、カスケード・オージェ遷移と呼ばれる過程が起こりうる (図 3-13)。図 3-14 は、多層吸着 CS_2 における S1s 吸収端近傍で測定した $L_{2,3}VV$ カスケード・オージェスペクトルである。2 本のオージェピーク A と B のエネルギー幅は ~ 10 eV である。電子エネルギー分析器のパスエネルギーを小さくして高分解能測定を行っても微細構造は確認されなかったため、これらは $L_{2,3}$ 殻および価電子帯領域からの寄与が一体化したピークである。金属 Mg における類似の $L_{2,3}VV$ スペクトルから、ピーク A は、2p 軌道に正孔を 1 個有する状態を起源とする S- $L_{2,3}VV$ オージェピークである。一方、ピーク B は、2p 軌道に正孔を 2 個有する状態を始状態とする [13,14]。類似スペクトルは、SiC, InP, C_3H_7SH , MoS_2 および $SiCl_4$ においても得られた。

π^* 共鳴励起においてこれらの $L_{2,3}VV$ 遷移に寄与する遷移を表 3-1 に示した。これらの相対寄与はオージェピーク強度で与えられる。 π^* におけるピーク強度は 3.1.1 節においてすでに求めた。オージェ遷移以外に $L_{2,3} \rightarrow K$ 遷移に伴う X 線放出過程も存在する (図 3-15)。文献 [15] から、S1s 励起状態の $\sim 9\%$ がこの過程で崩壊する。これらから、 $L_{2,3}VV$ オージェピーク強度比(B/A)は 0.75 と求められる。図 3-14 から求めた値は ~ 0.33 であり、計算値と一致しない。表 3-2 に、測定を行った物質における $h\nu_0$ でのピーク強度比を示す。いずれの場合も ~ 0.3 である。一方、計算値はいずれも ~ 0.7 であった。同様の値は Mg においても得られた [14]。正確な議論には電子の平均自由行程が必要となるが、以上の結果は、2 正孔状態を緩和する過程の存在を示唆する。このことを明らかにするためには、今後気相分子系における比較実験が必要である。同様の測定は 4d 金属においても行われた。 $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 遷移を起源とする $M_{4,5}VV$ カスケード・オージェピークの強度増大は認められたが、2 次電子の強度が極めて大きいため定量的データ解析は行えなかった。

1s 吸収端における $L_{2,3}VV$ ピーク強度の増大は、カスケード・オージェ遷移の終状態で 3+ 以上の多価正イオンが生成することを示す。このことは、後述する放射光誘起分子解離および表面脱離反応において重要となる。

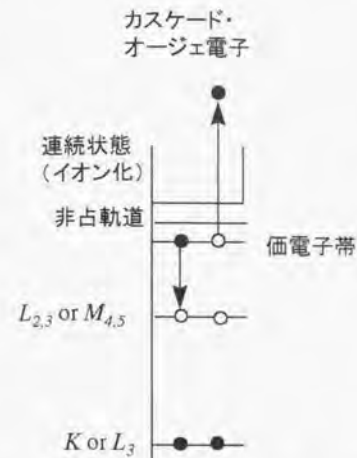


図 3-13 カスケード・オージェ遷移
 $KL_{2,3}L_{2,3}$ または $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 遷移により生成した、2 正孔状態が始状態となり、 $L_{2,3}VV$ または $M_{4,5}VV$ 遷移が起こる。

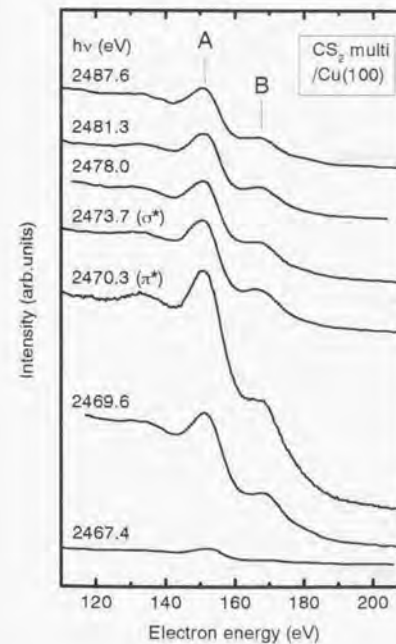


図 3-14 CS_2 における S1s 吸収端での S- $L_{2,3}VV$ オージェスペクトル A, B 共に $L_{2,3}VV$ オージェピークである。

過程	寄与するオージェピーク	強度
$KL_1L_{2,3}$ ↓ $L_1L_{2,3}V$ ↓ $(L_{2,3}VV)L_{2,3}$ ↓ $L_{2,3}VV$	$L_{2,3}VV(B)$ $L_{2,3}VV(A)$	0.25 0.25
$KL_{2,3}L_{2,3}$ ↓ $(L_{2,3}VV)L_{2,3}$ ↓ $L_{2,3}VV$	$L_{2,3}VV(B)$ $L_{2,3}VV(A)$	1 1
$KL_{2,3}V$ ↓ $L_{2,3}VV$	$L_{2,3}VV(A)$	0.13
S-2p/パーティシペータ ↓ $L_{2,3}VV$	$L_{2,3}VV(A)$	0.012
$KL_{2,3}$ X線発光 ↓ $L_{2,3}VV$	$L_{2,3}VV(A)$	0.12
$L_1(2s)$ イオン化 ↓ $L_1L_{2,3}V$ ↓ $L_{2,3}VV$	$L_{2,3}VV(A)$	0.09
$L_{2,3}(2p)$ イオン化 ↓ $L_{2,3}VV$	$L_{2,3}VV(A)$	0.07

表 3-1 $L_{2,3}VV$ 遷移に寄与する全ての過程

A は $2p_{1/2,3/2}$ 軌道 ($L_{2,3}$ 殻) に 1 正孔を有する状態からの $L_{2,3}VV$ 遷移、また B は 2 正孔を有する状態からの $L_{2,3}VV$ 遷移である。() の後の $L_{2,3}$ はこの殻に生成した 1 正孔を表す。右に示した強度から、B/A 強度比は、0.75 となる。

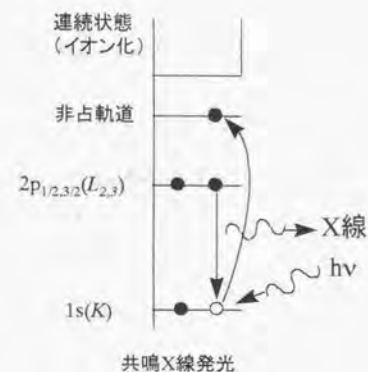


図 3-15 共鳴 X 線発光

共鳴励起により生成した $1s$ 正孔に $2p_{1/2,3/2}$ 電子が遷移して X 線を放出する。終状態では $2p_{1/2,3/2}$ 軌道に正孔が残る。

励起元素	物質	B/A
Si	SiC	0.305
P	GaP	0.359
S	C_3H_7SH	0.321
S	CS_2	0.262
Cl	CCl_4	0.203

表 3-2 $L_{2,3}VV$ ピーク A および B の強度比
強度比は共鳴吸収最大において求めた。

3.4 まとめ

以上の結果から、結合エネルギー1.8-6keVを有する深い内殻軌道の共鳴励起に伴うオージェ遷移の特徴は次の通りである。

- (1) 1s(K)および 2p_{3/2}(L₂)軌道の共鳴励起では、それぞれ $KL_{2,3}L_{2,3}$ および $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ オージェピークが最大強度を示す。共鳴における強度増大は10倍以上にも達する。
- (2) スペクトル構造が極めて単純である。これは、内殻軌道はシャープなエネルギー構造を持つことと、軌道エネルギーが相互に大きく異なるためである。
- (3) 4d 金属における 2p_{3/2}(L₂)軌道共鳴励起においては、2本の3d光電子ピーク強度比が逆転する。
- (4) 終状態で生成する内殻正孔の結合エネルギーが100 eV近傍と比較的大きいため、これを始状態とする $L_{2,3}VV$ カスケード遷移が引き続いて起こる。その結果、価電子帯領域に複数の正孔が生成する。

(1)および(2)により、データ解析に伴う不確定性が少なくなり、解析を簡単に行えた。また、(3)および(4)については理論的見地からの説明が望まれる。

参考文献

1. R. C. C. Perera and R. E. LaVilla, J. Chem. Phys. 81, 3375 (1984).
2. 市村, 旗野, 井口 (編), "シンクロトロン放射光" (学会出版センター, 1991) .
3. 例えば, 安盛岩男, 染野檀 (編), "表面分析" (講談社, 1976) .
4. M. Thompson, M. D. Baker, A. Christie and J. F. Tyson, "Auger electron spectroscopy" (Wiley, 1985).
5. O. -P. Sairanen, J. Phys.: Condens. Matter. 3, 8707 (1991).
6. 吉田貞史, "薄膜" (培風館, 1990) .
7. U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
8. 日本物理学会編, "シンクロトロン放射" (培風館, 1986) .
9. F. Jollet, C. Noguera, N. Thromat, M. Gautier and J. P. Durand, Phys. Rev. B42, 7587 (1990).
10. F. Jollet, C. Noguera, M. Gautier, N. Thromat and J. P. Durand, J. Am. Ceram. Soc. 74, 358 (1991).
11. 田辺, 菅野, 上村, "配位子場理論とその応用" (裳華房, 1969) .
12. K. Ichikawa, O. Aita, K. Aoki, M. Kamada and K. Tsutsumi, Phys. Rev. B45, 3221 (1992).
13. M. Salmeron, A. M. Baro and J. M. Rojo, Surf. Sci. 41, 11 (1973).
14. J. C. Fuggle, J. Phys. F: Metal Phys. 7, L81 (1977).
15. M. O. Klaue, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 307 (1979).

第4章 固体におけるスペクテータ・オージェ遷移

4.1 はじめに

前章から、1s および 2p_{3/2} 軌道の共鳴励起においては、それぞれ $KL_{2,3}L_{2,3}$ および $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ オージェ遷移が最大強度を示すことが明らかとなった。従って、共鳴オージェ遷移の詳細な検討には、これら遷移が最も適する。本章では、リンおよび 4d 金属を含む固体物質におけるオージェ遷移の詳細について記す。

4.2 リン化合物における P- $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移

4.2.1 XANES スペクトル

図 4-1 は、固体リン化合物における P- $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子収量法で測定した P1s-XANES スペクトルである。P1s 励起状態の大部分が $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移により緩和されるため、これらは TY 法で測定したスペクトルとほぼ同一であった。GaP のスペクトルは文献[1]のそれと同様である。この物質は直接ギャップ 2.4eV を有する化合物半導体であるので、スペクトルは伝導帯準位構造を表す。吸収ピークは、他のリン化合物と比較してブロードである。これは、P と Ga の原子軌道が良く混成してエネルギー幅の大きいバンドを形成し、状態密度が小さくなったためと理解される(図 4-2)。

他の化合物におけるスペクトルは明瞭な吸収ピークを示す。これらのピークは、類似物質における P1s-XANES スペクトルから帰属可能である [2]。Na₂HPO₃ と CaHPO₃ は、基本構造として PO₃²⁻ イオンを含む (C_{3v} 対称)。P₄O₆ および P(C₆H₅O)₃ に対して測定された XANES スペクトルと MS-Xα 法による理論解析から [2]、ピーク A および B は、分子軌道 5e+5a₁ および 6e+7e への遷移である [2]。高エネルギーの構造は、P4p* や 5p* 励起などから構成される形状共鳴である。一方、Na₂HPO₄ と Ca₃(PO₄)₂ は、共に PO₄³⁻ イオンを含む (T_d 対称)。P₄O₁₀ と PO(C₆H₅O)₃ の XANES スペクトルおよび理論計算から [2]、ピーク A および B は、分子軌道 6e および 8e+9a₁+7e への遷移である。また、2164eV および 2170eV のピークは形状共鳴である。

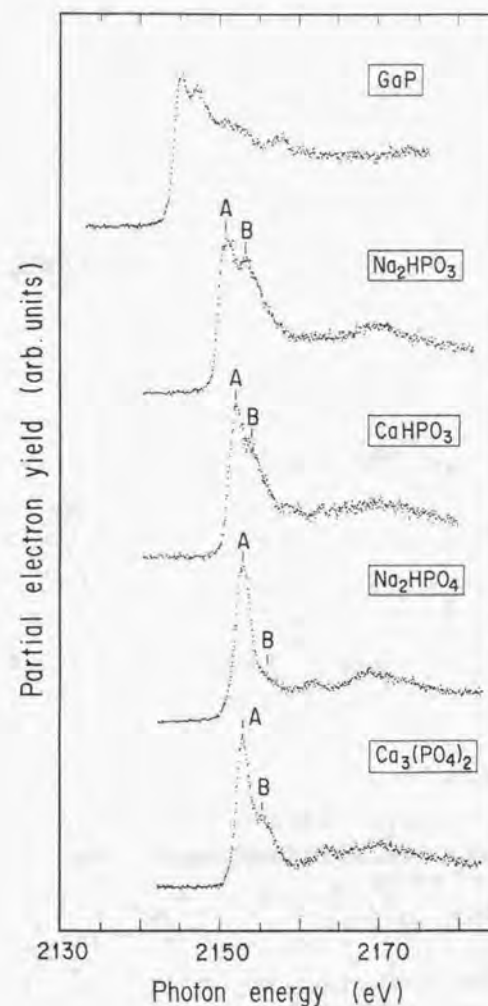


図 4-1 固体リン化合物における P1s-XANES スペクトル

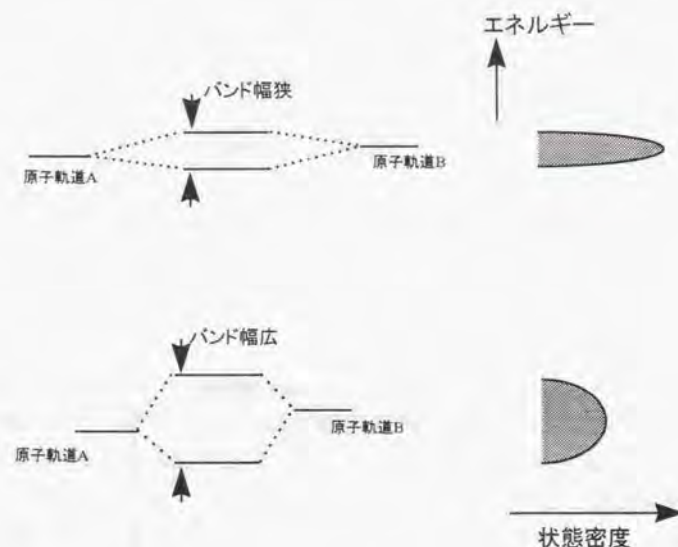


図 4-2 混成とバンドエネルギー幅

(上図) 軌道混成の小さい場合、バンドエネルギー幅は小さくなる。状態密度は大きくなるため、吸収ピークは鋭くなる。(下図) 軌道混成の大きい場合、バンドエネルギー幅は大きくなる。状態密度は小さくなり、吸収ピークは鈍る。

4.2.2 $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェスペクトル

図 4-3 は GaP における、P1s 吸収端近傍で測定した $KL_{2,3}L_{2,3}$ 共鳴オージェスペクトルである。XPS 測定から、P1s イオン化エネルギー(IP)は 2150.4 eV となる。文献[3,4]における P, S- $KL_{2,3}L_{2,3}$ ノーマル・オージェスペクトルと理論計算から、ピーク B に対応する終状態は 1D_2 である。また、 ~ 1851 eV のピークのそれは 1S_0 である。これらの項記号は、表 4-1 に示す通り、終状態の全ての電子配置を考慮すれば求まる。6 つの 2p 軌道に電子を 4 個配置する場合の数は、 ${}^4C_6=15$ である。全ての電子配置を、 M_L に対して分類すれば良い。 M_L と S_z から、 1D 、 3P 、 1S の三種類が求まる。 1D に関する全軌道角運動量は、 $J=L+S=0+2=2$ であるから、 1D_2 のみ生成する。 3P については $L+S=1+1=2$ から $|L-S|=1-1=0$ で 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 が生じる。 1S は $L+S=0+0=0$ で、 1S_0 のみ生成する。 3P 終状態は、メインピーク 1D_2 の高エネルギー側すそ野付近にあたる [3,4]。

$h\nu$ が IP 以下でもノーマル・オージェピークは観測される。励起電子が伝導帯内で隣接原子へ移動し、 P^+ イオンを残すためである。このピークは、吸収最大の励起光エネルギー ($h\nu_0$) 2144.3 eV において、ノーマル・オージェピーク A に変化する。 $h\nu$ を小さくすると、このピークは XANES スペクトルに対応した強度変化と $h\nu$ に比例した低エネルギーシフトを示し、吸収の低エネルギー側で消失する。このエネルギーシフトは光電子ピークと類似挙動であるが、本スペクトルのエネルギー範囲内に光電子ピークは存在し得ない。エネルギーから判断し、P- $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ遷移由来である。 $h\nu_0$ において、両ピークのエネルギーが同一となることから、ピーク A も 1s 軌道イオン化に伴うノーマル・オージェピークであると考えられる。オージェピークのエネルギーは元素固有値と考えられてきたが[5]、本結果はこのような従来の知見とは全く異なる。

電子構造がオージェ遷移に与える影響を観測するため、同じ測定をイオン性絶縁体化合物に対して行った。図 4-4 に Na_2HPO_4 における共鳴オージェスペクトルを示す。ノーマル・オージェピーク B(1D_2)は吸収最大($h\nu_0=2153$ eV)よりも少し大きい $h\nu$ (2149 eV; I_{00}) 以上で観測される。そのエネルギーは $h\nu$ に依らずほぼ一定である。他のオージェピーク (A) は、吸収ピークの低エネルギー側 2144 eV から 2163 eV の間で出現する。このピークは、 $h\nu$ に対しエネルギーシフトを示すが、GaP の場合と異なり、エネルギーシフトは $h\nu_0$ 以上の領域においても起こる。このため、一つのスペクトルにオージェピークが 2 本出現し、オージェピークが分裂したように見える。

GaP においては、ピーク A は $h\nu_0$ において、エネルギー一定のノーマル・オージェピーク B に連続的に変化した。しかし、この系ではそのような挙動は認められない。 I_{th} 近傍のスペクトルには、ノーマル・オージェピーク B とピーク A との間には ~ 1 eV のエネルギー差が存在する。これは、両ピークは別起源であることを示唆する。スペクトルのエネルギー領域には $KL_{2,3}L_{2,3}$ ピークのみ位置しうるので、残る可能性から、ピーク A はスペクテータ・オージェ遷移由来である [6]。3.1.1 節で述べた通り、励起電子（スペクテータ電子）-オージェ電子間相互作用により、スペクテータ・オージェピークのエネルギーは、ノーマル・オージェピークのそれに比較し、eV のオーダーで変化しう。しかし、 $h\nu$ に比例したエネルギー変化はこのことでは説明できない。

GaP の結果と同様、 $h\nu_0$ 以下のエネルギー領域で、ノーマル・オージェピーク B は $h\nu$ に対しエネルギーシフトすると期待される。しかし本系では、ピーク強度が極めて小さいため確認できなかった。

スペクテータ・オージェ遷移では、励起電子（スペクテータ電子）が非占軌道に局在するため、終状態の全角運動量はノーマル・オージェ遷移のそれ (1D_2) とは異なる。このことは、2 つの遷移でスペクトルが全く異なる可能性を示唆する。しかし、本結果においては、スペクトル形状はノーマル遷移とスペクテータ遷移とにおいて同じであった。これは、励起電子と内殻軌道との相関が極めて弱く、それを無視して良いことを意味する。

図 4-5(a) および 4-6(a) には、ピーク強度を $h\nu$ に対しプロットした。GaP の場合の強度は XANES スペクトルとほぼ同じ変化を示す。 Na_2HPO_4 では、 $h\nu_0$ 近傍ではほとんどスペクテータピークのみが出現する。ピーク強度和が XANES スペクトルと同じ変化をするのは、XANES スペクトルが P- $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子収量法によって測定されていることによる。

図 4-5(b) および 4-6(b) に、これら 2 種の系で観測されたオージェピークのエネルギーを $h\nu$ に対しプロットした。 Na_2HPO_4 において顕著であるが、ノーマル・オージェピークのエネルギーは、 $h\nu$ を大きくするとともに低エネルギー側シフトする。これは、PCI (Post collision interaction) 効果で説明できる [7-10]。1s イオン化エネルギー近傍では、光電子のエネルギーがゼロに近く、その速度は極めて小さい。このため、放出されるオージェ電子との空間的距離は短く、両者間のクーロン相互作用は大きい。この相互作用により、オージェ電子は余分なエネルギーを受け取る。一方、 $h\nu$ がイオン化エネルギーよりはるかに大きい場合、光電子は速やかに原子から遠ざかるため、オージェ電子との相互作用は無

視できる。以上より、ノーマル・オージェピークがエネルギーシフトする。

GaP では、 $h\nu_0$ 以下でノーマル・オージェピークが $h\nu$ に比例してエネルギー変化する事が確認される。 Na_2HPO_4 では、 $h\nu_0$ の上下両方のエネルギー領域でスペクテータ・オージェピークのエネルギーシフトが起こる。図ではもう一つの特徴が認められる。 $h\nu_0$ 付近でスペクテータ・オージェピークのエネルギー分散が 2 段階となる。この結果は、このエネルギーを境界としてピーク起源が異なることを示唆する。

共鳴励起における、オージェピークの半値幅の減少も観測された。図 4-5(c) および 4-6(c) に、オージェピークのエネルギー半値幅 (FWHM) を $h\nu$ に対してプロットした。GaP の場合、ピーク幅は $h\nu_0$ で最小となる。このときの値は、ノーマル・オージェピークのそれに比較して約 18% 小さい。 Na_2HPO_4 では、ノーマル・オージェピークのエネルギー幅は $h\nu$ に依らずほぼ一定である。スペクテータ・オージェピークのそれは $h\nu$ により変化する、 $h\nu_0$ で最小値を示す。この値は、ノーマル・オージェピークのそれに比較して約 25% 小さい。これらは明らかに共鳴励起の効果である。

以上の Na_2HPO_4 における結果は、定性的に、他の全ての絶縁性リン化合物においても同様であった。半導体である GaP と絶縁体である Na_2HPO_4 等との間で、全く異なるオージェ遷移が起こることは、明らかにそれらの電子構造に由来すると考えられる。

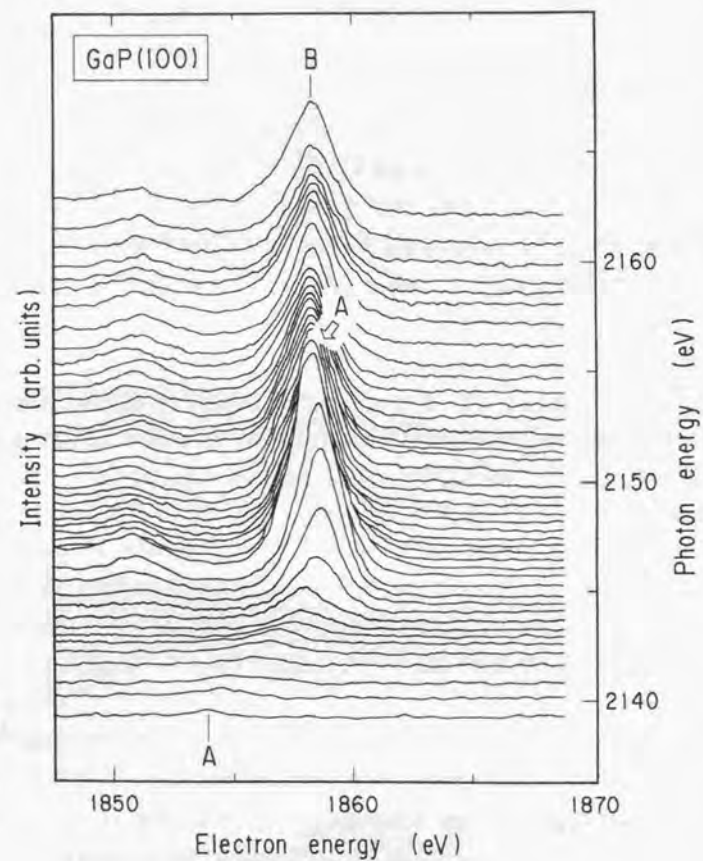


図4-3 GaPにおけるP- $KL_{2s}L_{2s}$ 共鳴オージェスペクトル
A, Bともにノーマル・オージェピークである。

m_z			M_z	S_z	J_z	項記号
1	0	-1				
$\uparrow\downarrow$	1	1	1	1	2	3P
1	$\uparrow\downarrow$	1	0	1	1	3P
1	1	$\uparrow\downarrow$	-1	1	0	3P
$\uparrow\downarrow$	1	↓	1	0	1	1D
$\uparrow\downarrow$	↓	1	1	0	1	3P
$\uparrow\downarrow$	↓	↓	1	-1	0	3P
1	$\uparrow\downarrow$	↓	0	0	0	1S
↓	$\uparrow\downarrow$	1	0	0	0	3P
↓	$\uparrow\downarrow$	↓	0	-1	-1	3P
1	↓	$\uparrow\downarrow$	-1	0	-1	1D
↓	1	$\uparrow\downarrow$	-1	0	-1	3P
↓	↓	$\uparrow\downarrow$	-1	-1	-2	3P
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		2	0	2	1D
$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	0	0	0	1D
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-2	0	-2	1D

表4-1 $KL_{2s}L_{2s}$ 遷移の終状態で生成する全状態

m_z は磁気量子数、 M_z は全磁気量子数である。また、 S_z は全スピン量子数、 J_z は全角運動量のz成分を表す。

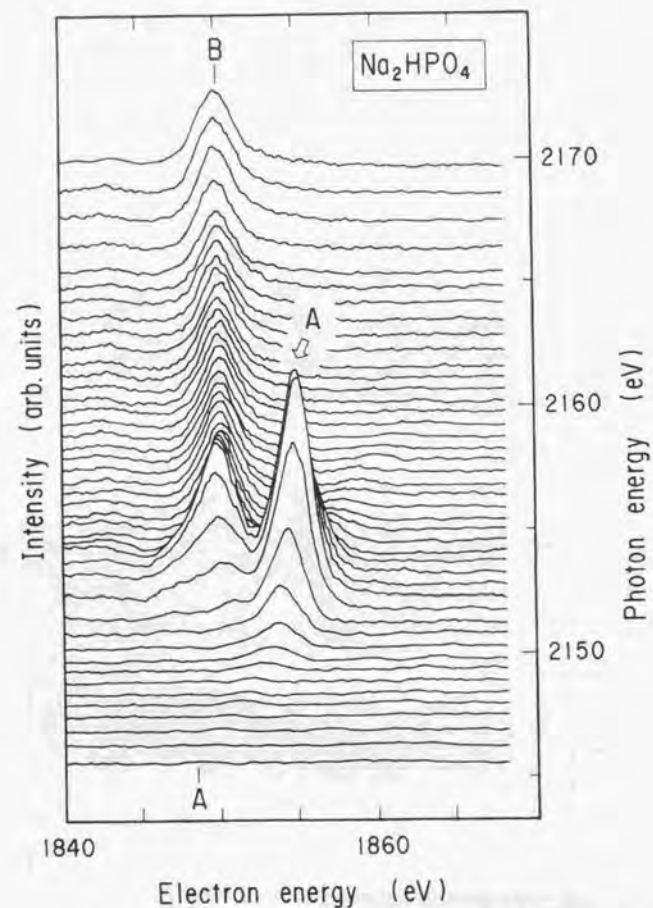


図 4-4 Na_2HPO_4 における $\text{P-KL}_{23}\text{L}_{23}$ 共鳴オージェスペクトル
A, B は、それぞれスペクテータおよびノーマル・オージェ
ピークである。

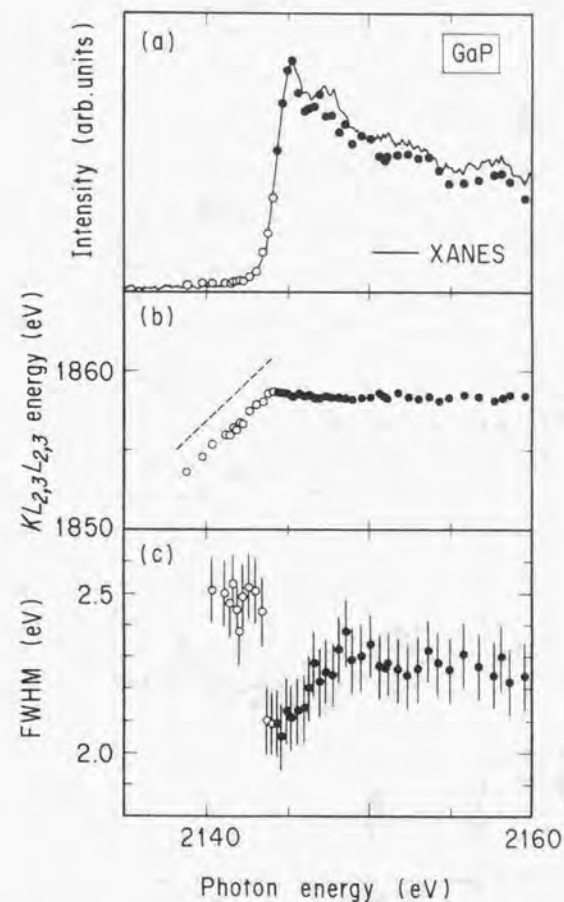


図 4-5 GaP での $\text{P-KL}_{23}\text{L}_{23}$ 共鳴オージェ遷移における、(a)ピーク強度、(b)ピークエネ
ルギー、(c)ピーク半値幅
白丸・黒丸ともノーマル・オージェピークである。

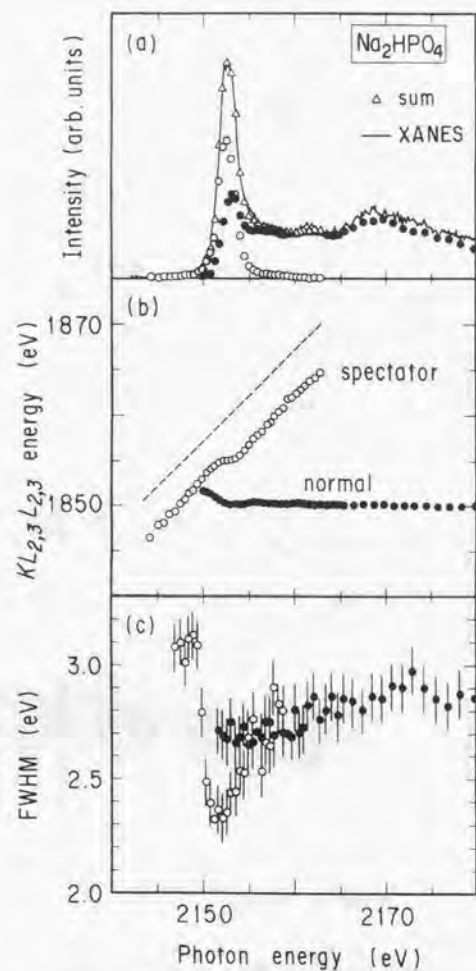


図 4-6 Na_2HPO_4 の $\text{P-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 共鳴オージェ遷移における、(a)ピーク強度、(b)ピークエネルギー、(c)ピーク半値幅

白丸および黒丸は、それぞれスペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

4.3 4d 金属化合物における $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 遷移

前節では、固体リン化合物において、電子構造によりオージェスペクトルが全く異なることを述べた。本節では、4d 金属系における結果を述べ、結果を比較する。

4.3.1 XANES スペクトル

図 4-7 に金属 Mo における $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ オージェ電子収量法により測定した $2p_{3/2}(L_{2,3})$ 吸収端 XANES スペクトルを示す。これは既報のものとほぼ同一である [11]。2525eV 近傍の吸収ピークは $4d^*$ への遷移である。ピーク半値幅 ~ 4 eV は、Mo4d 空伝導帯のバンド幅と見なせる。Mo と同様のスペクトルは Nb, MoO_2 においても得られた。

図 4-8 は絶縁性酸化物 ZrO_2 , Nb_2O_5 および Li_2MoO_4 における XANES スペクトルである。 ZrO_2 および Nb_2O_5 は、大気圧下 $\sim 700^\circ\text{C}$ で金属板を酸化して作成した。この条件で生成する結晶の対称性は単斜晶であるため [12-14]、4d 軌道の結晶場分裂は複雑となり、吸収ピークが分裂する。 Li_2MoO_4 のスペクトルにおける 2 本の吸収ピークは、分子軌道計算から、 $3e$ および $9t_2$ 成分への遷移である [15]。結晶場分裂した各々の軌道のエネルギー幅は、 Y_2O_3 で ~ 3 eV、他の物質で 1.5-2 eV であった。

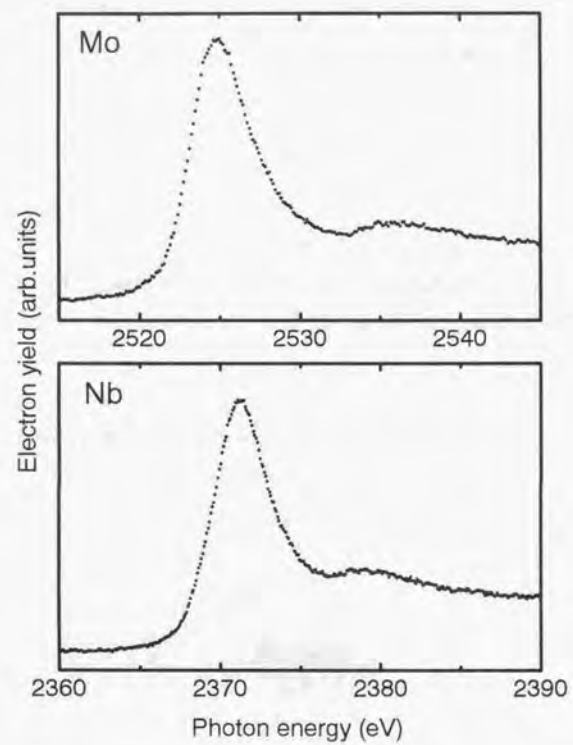


図 4-7 (a)Mo および(b)Nb における $2p_{3/2}(L\alpha)$ -XANES スペクトル

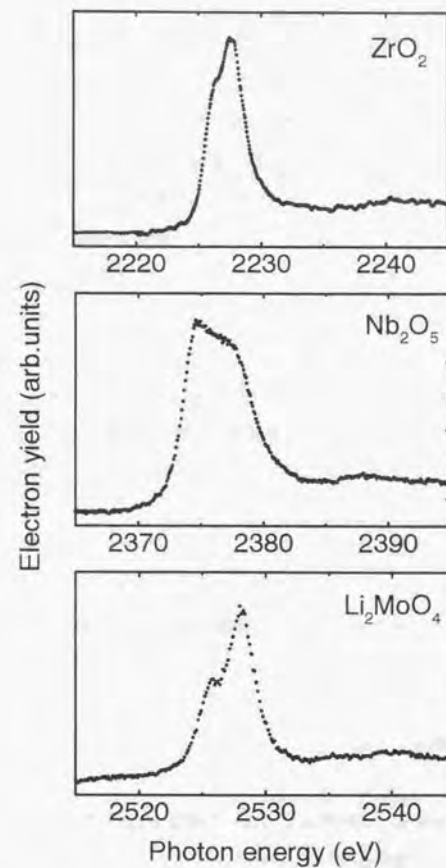


図 4-8 絶縁性 4d 金属酸化物における 4d 金属 $2p_{3/2}$ -XANES スペクトル

4.3.2 $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ オージェスペクトル

図 4-9 は $MoL_{2,3}$ 吸収端近傍で測定した $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 共鳴オージェスペクトルである。定性的なピーク挙動は GaP のそれと同様である。ノーマル・オージェピーク(B)は、 $h\nu_0(=2524.7 \text{ eV})$ 以上で観測される。他の 4d 金属 (Rh, Ag 等) で測定されたノーマル・オージェスペクトルから、メインピーク B 及び 2 本の高エネルギーサテライトピーク (B' および B'') の終状態は、 1G_4 , $^3F_2+^3F_3$ および 3F_4 である [16,17]。これら項記号は、表 4-1 に対応し、4d 軌道に正孔が 2 個存在する状態を考慮すれば求まる。 $h\nu_0$ ではノーマル・オージェピーク A が観測される。このピークは $h\nu$ に比例したエネルギーシフトを示す。これらは、Nb および MoO_2 における結果と同様であった。Nb におけるオージェスペクトルを図 4-10 に示す。

電子構造との関連を議論するため、絶縁性酸化物において同一測定を行った。 Y_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 および Li_2MoO_4 における結果を図 4-11 から 4-14 に示す。図 4-15 に示す通り、 $h\nu_0$ 近傍においてピークエネルギー幅の減少も観測された。 $h\nu=2226.0 \text{ eV}$ のスペクトルから分かるように、絶縁性酸化物では $h\nu_0$ 以下においてメインピークは低エネルギー側にすそを持つ非対称形となる。これは、低エネルギーに別のピークが存在することを意味する。この低エネルギー成分も $h\nu$ に対し比例してシフトするので、GaP や Mo 等で観測されたノーマル・オージェピークであると判断される。後述するピーク強度プロットから、このピーク帰属が支持される。Mo, Nb および MoO_2 においては、ピークエネルギー幅の減少は観測されたものの、ピーク形状はほぼ対称であった。

以上の結果は、他の絶縁体または半導体 Nb_2O_5 , MoO_3 および MoS_2 においても定性的に同様であった。

図 4-16(a) および 4-17(a) には、Mo および Y_2O_3 で観測されたピーク強度を $h\nu$ に対しプロットした。Mo ではピーク強度はほぼ XANES スペクトルと同じ変化を示す。絶縁性酸化物では、ピークフィッティングにより求めた、スペクテータとノーマル・ピーク強度をプロットした。ノーマル・オージェピークの強度は吸収領域で滑らかに変化し、GaP で

の結果と一致する。

図 4-16(b) および 4-17(b) に、オージェピークのエネルギーを $h\nu$ に対しプロットした。定性的傾向はリン化合物の場合と同様である。ノーマル・オージェピークのエネルギーは $h\nu_0$ 以上でほぼ一定となる。 Y_2O_3 では PCI によるエネルギーシフトが確認される。金属

ではこのようなシフトは顕著ではない。 Y_2O_3 では、リン酸化物同様、 $h\nu_0$ 近傍でスペクテータ・オージェピークのエネルギー分散が 2 段階となっており、このエネルギーを境界としてピーク起源が異なることを示唆する。

図 4-16(c) および 4-17(c) には、オージェピークのエネルギー半値幅(FWHM)を $h\nu$ に対しプロットした。Mo での結果は、GaP のそれと同様である。ピークフィッティングによる誤差が大きいため、 Y_2O_3 における $h\nu_0$ 以下の領域では、スペクテータ・オージェピークとノーマル・オージェピークの重なり構造の半値幅のみをプロットした。ピーク幅の減少は明瞭であり、リン酸化物同様、 $h\nu_0$ で最小値を示す。このときのエネルギー幅は、ノーマル・オージェピークのそれらと比較し、25% から 40% 程度小さい。

図 4-18 および 4-19 に Nb および ZrO_2 に対するプロットを示す。定性的結果は、それぞれ Mo および Y_2O_3 で観測されたものと同様である。

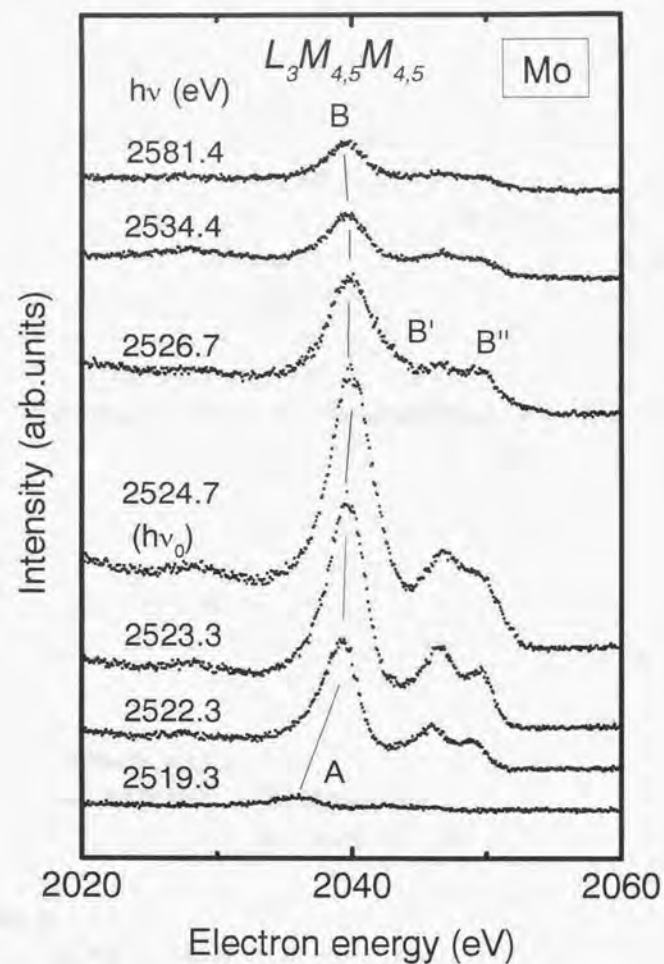


図 4-9 金属 Mo における $\text{Mo}2p_{3/2}$ 吸収端での $\text{Mo}-\text{LaM}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ 共鳴オージェスペクトルピークは全てノーマル・オージェピークである。

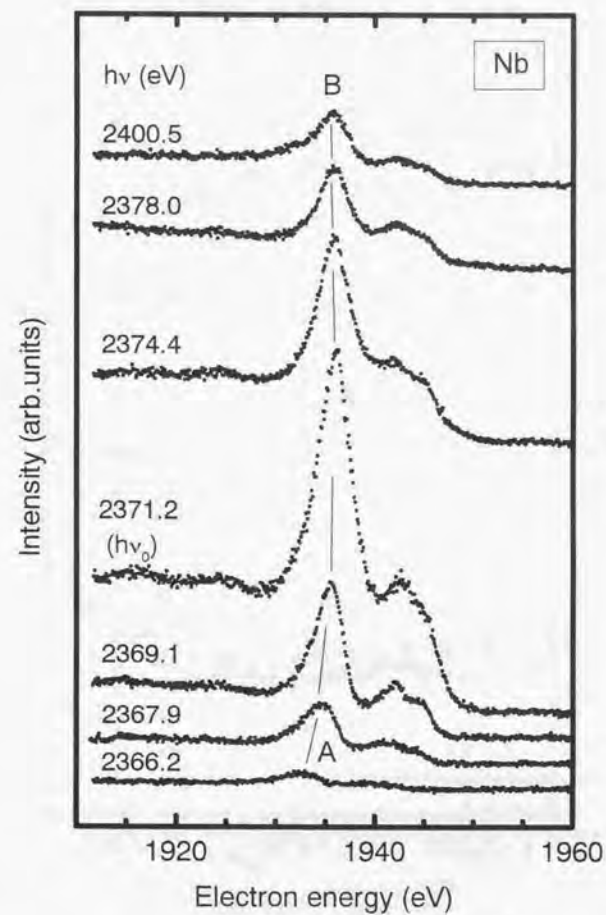


図 4-10 金属 Nb における $\text{Nb}2p_{3/2}$ 吸収端での $\text{Nb}-\text{LaM}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ 共鳴オージェスペクトルピークは全てノーマル・オージェピークである。

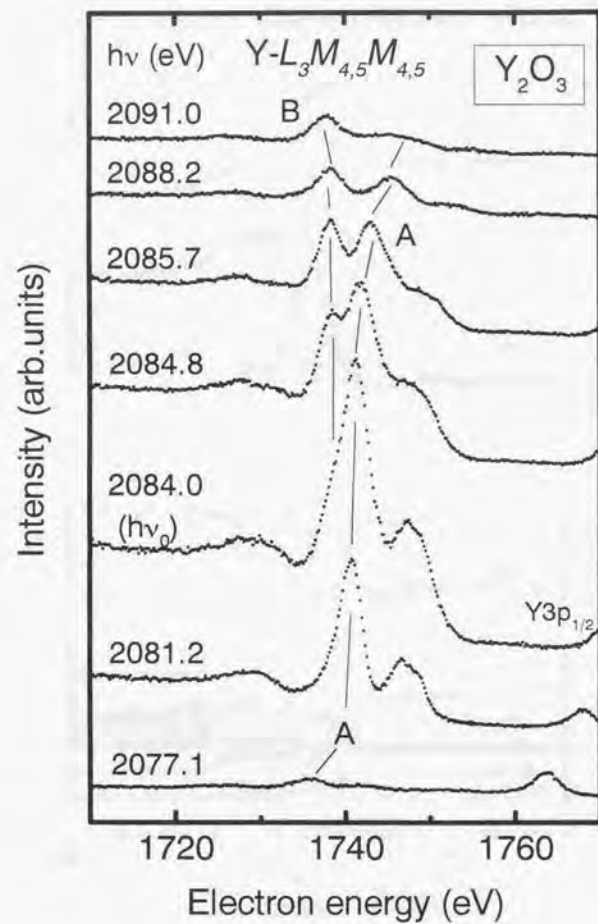


図 4-11 Y_2O_3 における $\text{Y}2p_{3/2}$ 吸収端での $\text{Y-L}_{3,4,5}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ オージェスペクトル
A, B はそれぞれ、スペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

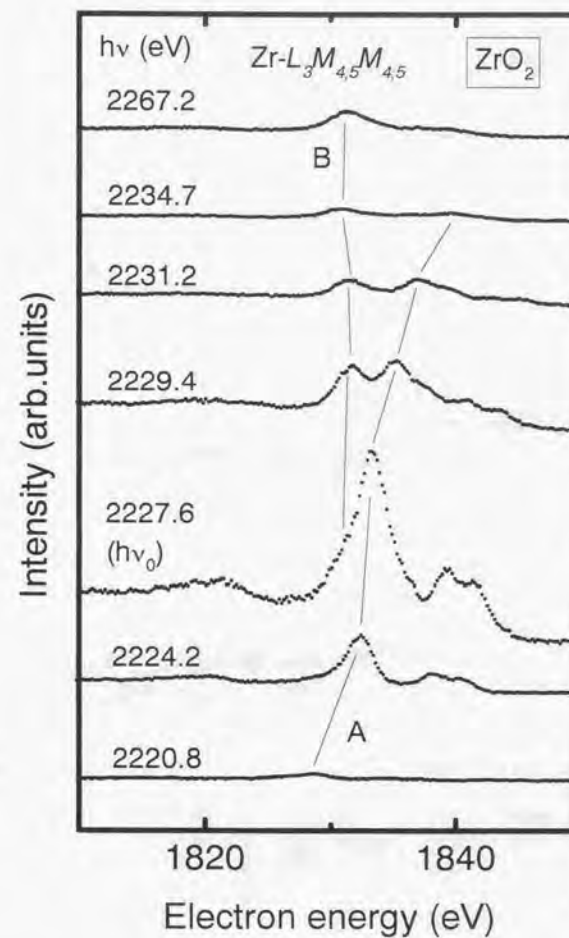


図 4-12 ZrO_2 における $\text{Zr}2p_{3/2}$ 吸収端での $\text{Zr-L}_{3,4,5}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ オージェスペクトル
A, B はそれぞれ、スペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

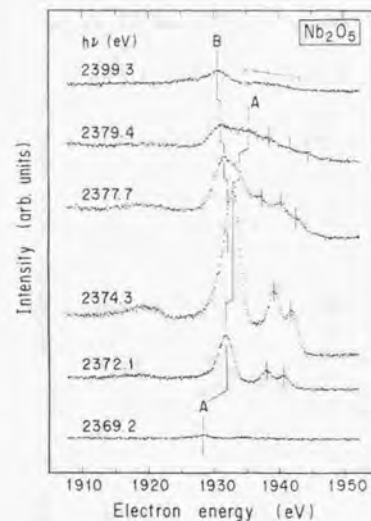


図4-13 Nb_2O_5 における $\text{Nb}2p_{3/2}$ 吸収端での $\text{Nb}-\text{L}_{23}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ オージェスペクトル

A, B は、それぞれスペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

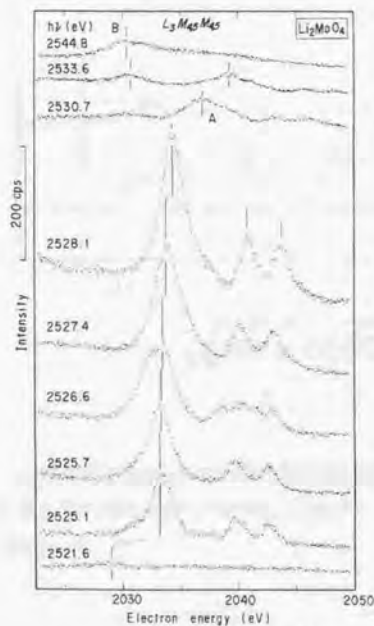


図 4-14 Li_2MoO_4 における $\text{Mo}2p_{3/2}$ 吸収端での $\text{Mo}-\text{L}_{23}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ オージェスペクトル

A, B は、それぞれスペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

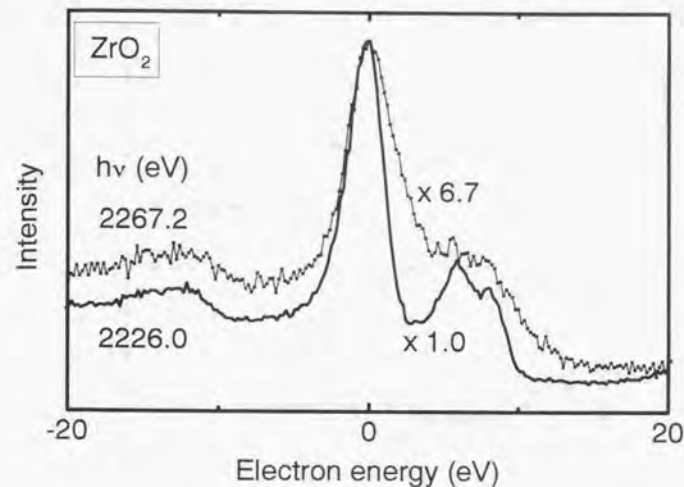


図 4-15 ZrO_2 における $\text{Zr}2p_{3/2}$ 吸収端近傍でのピーク幅

$h\nu=2267.2$ eVで観測されるのはノーマル・オージェピーク、
 $h\nu=2226.0$ eVで観測されるのはスペクテータ・オージェピークである。ピークエネルギーは強度最大エネルギーが0 eVとなるよう規格化した。

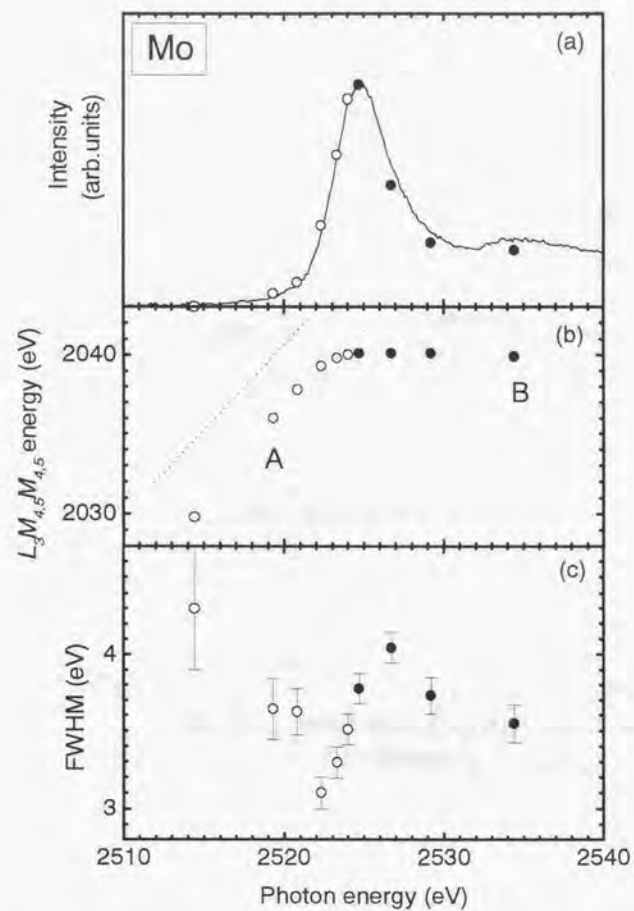


図 4-16 金属 Mo での $Mo-L_3M_{4,5}M_{4,5}$ 共鳴オージェ遷移における、(a)オージェピーク強度、(b)オージェピークエネルギー、(c)ピーク半値幅

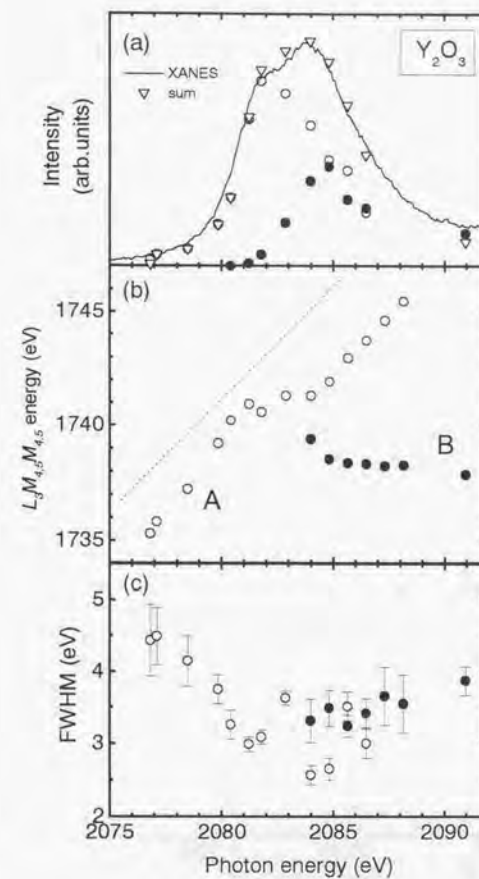


図 4-17 Y_2O_3 での $Y-L_3M_{4,5}M_{4,5}$ 共鳴オージェ遷移における、(a)オージェピーク強度、(b)オージェピークエネルギー、(c)ピーク半値幅

A および B はスペクテータ・オージェピークおよびノーマル・オージェピークである。
sum はオージェピーク強度和を表す

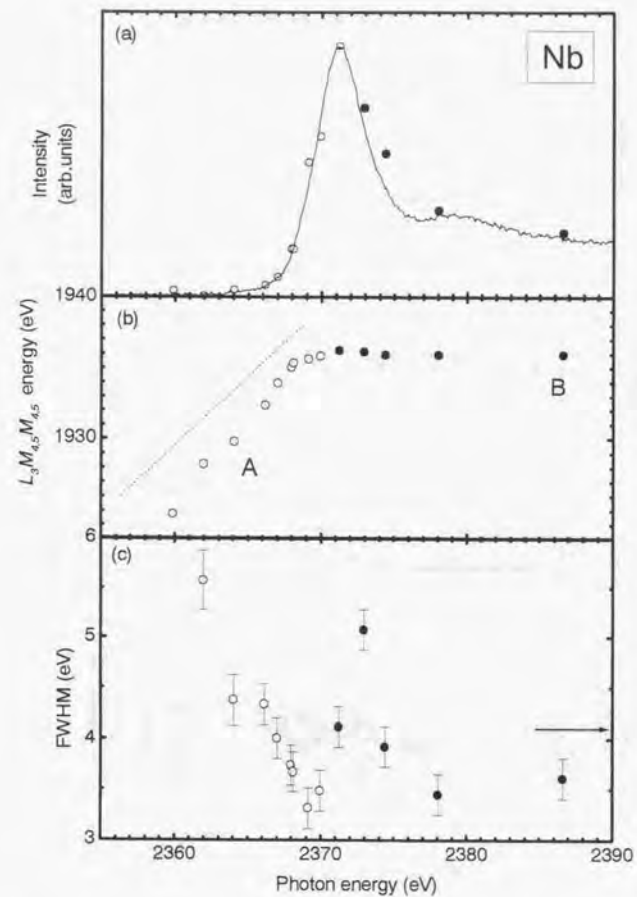


図4-18 金属NbでのNb- $L_2M_{4,5}$ 共鳴オージェ遷移における、(a)オージェピーク強度、(b)オージェピークエネルギー、(c)ピーク半値幅
矢印は、 $h\nu \sim 2400$ eVで測定した値。

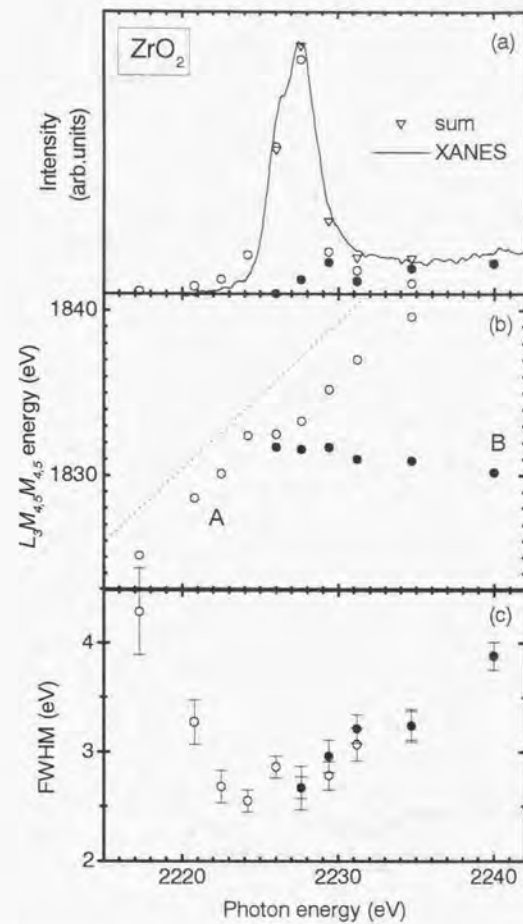


図4-19 ZrO_2 でのZr- $L_2M_{4,5}$ 共鳴オージェ遷移における、(a)オージェピーク強度、(b)オージェピークエネルギー、(c)ピーク半値幅

A, Bは、それぞれスペクテータ・オージェピークおよびノーマル・オージェピークである。

4.4 その他の固体化合物

イオウ化合物である半導体 MoS_2 および Li_2SO_4 においても、 $\text{S-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ オージェ遷移は、以上述べた絶縁性酸化物と同様の挙動を示した。また、ストロンチウム化合物に関しては、絶縁体 SrO および SrF_2 においてこれらと同様の結果が得られた。図 4-20 は、導電性化合物 SrSi_2 における $\text{Sr-L}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ 共鳴オージェスペクトルである。絶縁性化合物の結果と類似挙動である。同様の結果は SiAg においても得られた。従って、導電性化合物であっても、これまで述べた絶縁性化合物と類似挙動を示すことが分かる。これについては 4.6 章で触れる。

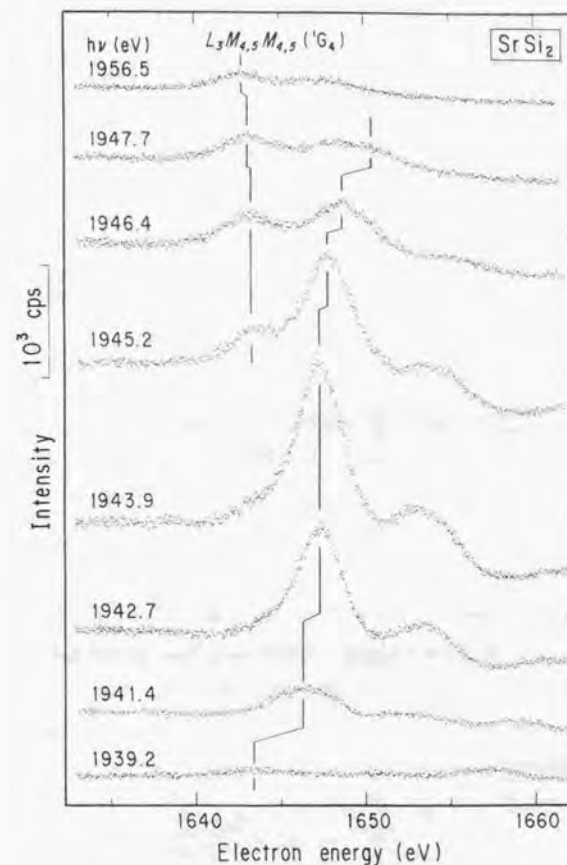


図 4-20 SrSi_2 における $\text{Sr-L}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ 共鳴オージェスペクトル

4.5 結果

本研究で観測された共鳴オージェ遷移における結果を表 4-2 にまとめた。ピーク分裂は、オージェスペクトルに、スペクテータとノーマルの 2 本が同時に観測されるか否かを示す。 Δ はスペクテータおよびノーマル・オージェピークのエネルギー分散を識別される範囲のことで、定性的な値である。

この表から次の定性的傾向を見出すことができる。

- (1) オージェピークの挙動は元素それ自体とは無関係である。
- (2) GaP, Nb, Mo および MoO_2 といった導電性物質においては常にノーマル・オージェピークのみが観測される。 $h\nu_0$ 以下で、このピークは $h\nu$ とともにエネルギー変化する。また、 $h\nu_0$ 近傍において、ピークエネルギー幅の減少が起こる。
- (3) 一方、絶縁体では吸収端近傍でオージェピークがスペクテータのノーマルの 2 本に分裂する。吸収ピーク近傍の $h\nu$ で、スペクテータ・オージェピークは、 $h\nu$ に比例するエネルギー変化する。また、 $h\nu_0$ 近傍におけるエネルギー幅の減少を示す。

ただし、導電体でも、 SrSi_2 と SrAg は(3)と同様の挙動を示した。これら化合物は今のところ例外と考えると、観測された傾向は、共鳴オージェ遷移と非占軌道あるいは伝導帯の電子構造との密接な関連を示唆する。共鳴オージェ遷移に関しては、1.1 章で述べたようにこれまで種々の例が報告されている。ただし、同一元素を含むが電子構造の異なる系で全く異なる挙動が現れることは、本研究において初めて見出された。

励起元素	物質	ピーク分裂	Δ (eV)
P	GaP	無	5
	Na_2HPO_4	有	18.5
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	有	16.5
	Na_2HPO_3	有	15
	CaHPO_3	有	15
S	MoS_2	有	9
	Li_2SO_4	有	12
Sr	SrO	有	12
	SrF_2	有	13
	SrTiO_3	有	12
	SrSi_2	有	9
	SrAg	有	8.5
Y	Y_2O_3	有	10
Zr	ZrO_2	有	14.5
Nb	Nb metal	無	11.5
	Nb_2O_5	有	10
Mo	Mo metal	無	4.5
	MoO_2	無	5
	MoO_3	有	8
	Li_2MoO_4	有	14
	MoS_2	有	4.5

表 4-2 固体における $KL_{2,3}L_{2,3}$ (P および S 化合物) および $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ (Sr および 4d 金属) 共鳴オージェスペクトルの測定結果

ピーク分裂は、スペクテータとノーマル・オージェピークが同時観測されるか否かを示す。 Δ はスペクテータまたはノーマル・オージェピークのエネルギーシフト値を示す。

4.6 考察

4.6.1 半導体および導電体

GaP, 4d 金属および MoO_2 において観測されたエネルギー分散と同様の結果が、金属 Cu における X 線共鳴ラマン散乱 (Resonant Raman scattering; RRS) において報告されている。Eisenberger らは、 $\text{Cu}1s(K)$ 軌道の結合エネルギー以下の $h\nu$ において、 $\text{Cu}K\alpha$ 線が $h\nu$ に対しエネルギーシフトすることを見出した (図 4-21(a)) [18,19]。図 4-21 (b)の通り、ピークエネルギー幅の減少も見出された。これらは、中間状態で Cu 原子がイオン化すると説明された。RRS (蛍光 X 線放出) とノーマル・オージェ遷移は、放出されるものは異なるが、同一状態を経由する 2 次摂動過程である (図 4-22) [18-24]。イオン化による $1s$ 正孔生成に引き続き、 $1s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー差を、前者では X 線が、後者ではオージェ電子が受け取る。すなわち、放出されるものは互いに異なるが、RRS での解釈はオージェ遷移にそのまま適用できる。このことは、GaP および導電体において観測されたオージェピークは、ノーマル・オージェピークであることを示し、4.2.2 および 4.3.2 節におけるピーク帰属を支持する。

GaP に関しては、XANES スペクトルから P と Ga の原子軌道が良く混成していることが示唆された。従ってこの系では、伝導キャリアが移動しやすいため、励起原子が非局在化しノーマル・オージェ遷移が起こると理解される。このことは、 $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移が起こる前に励起電子が非局在化することを示す。 $1s$ 正孔の寿命(Δt)は、そのエネルギー幅 (Γ_{1s}) 0.53eV [25]から次の不確定性原理により見積もられる。

$$\Gamma_{1s} \times \Delta t \sim h/2\pi \quad (\text{式 2})$$

$\Delta t \sim 10^{-15} - 10^{-16}$ 秒であるので、この間に励起電子が非局在化する。図 4-5(c)のように、ピーク半値幅が吸収端近傍で減少することは、RRS の機構から定性的に正しい [18,19,24]。注意すべき点は、ピーク半値幅には励起光エネルギー幅(Γ_{ph})が含まれており、物質あるいは元素固有値ではない。また、半値幅の減少が観測されるためには、 Γ_{ph} が $1s$ 軌道エネルギー幅より小さい必要がある [24]、 $h\nu \sim 2000\text{ eV}$ における Γ_{ph} が $1s$ エネルギー幅 0.53 eV 以下と見積もられる。また、RRS との類推から $h\nu_0$ で半値幅が最小となりかつエネルギー分散が屈曲する (図 4-21(a)) ので、これが $P1s$ 軌道の結合エネルギーとなる。

この系における PCI 効果は、絶縁体におけるものと比較して小さい (図 4-5(b)および 4-6(b))。類似傾向は、 LaB_6 における La-NOO オージェ遷移でも観測された [26]。導電性化合物 LaB_6 とイオン性絶縁体 LaF_3 において、 $\text{La}4d$ 共鳴近傍での NOO ノーマル・オージェ遷移を観測し、PCI によるピークエネルギーシフトは前者におけるほうが小さいことを見出した。これは伝導電子による遮蔽効果の有無によって説明された。従って、本研究のリン化合物における結果についても同様に考えられる。

Nb, Mo, MoO_2 は金属である。RRS の観測された Cu の伝導帯は、 $4s$ および $4p$ 軌道から構成される。これらの系における伝導帯空準位は $4d$ 軌道から構成される。一般的に d 軌道は s や p 軌道よりも局在性が強い [27]が、 $4d$ 遷移金属の $4d$ 軌道は $3d$ と比較すると非局在 (遍歴) 的であると見做される。従って、 $4d$ 軌道自体の性質により励起電子が非局在化したと推測される。また、伝導電子が存在することから、その遮蔽効果も考慮する必要がある (図 4-23) [26,28]。すなわち、内殻正孔に引き寄せられた伝導電子により、正孔の引力ポテンシャルを遮蔽するため、励起電子が非局在化する。この過程の存在は、PCI 効果が絶縁体におけるよりも顕著でなかったことから支持される (図 4-16(b) から 4-19(b))。図 4-16(c)および 4-18(c)の通り、ピーク半値幅が減少することは、 Γ_{ph} が $2p_{3/2}$ 軌道のエネルギー幅 (Nb: 1.66eV および Mo: 1.78eV [25]) より小さいことを意味する。また、半値幅が最小となり、エネルギー分散が屈曲する 吸収最大の $h\nu_0$ 近傍が Nb, Mo および MoO_2 における $2p_{3/2}$ 軌道の結合エネルギーである。

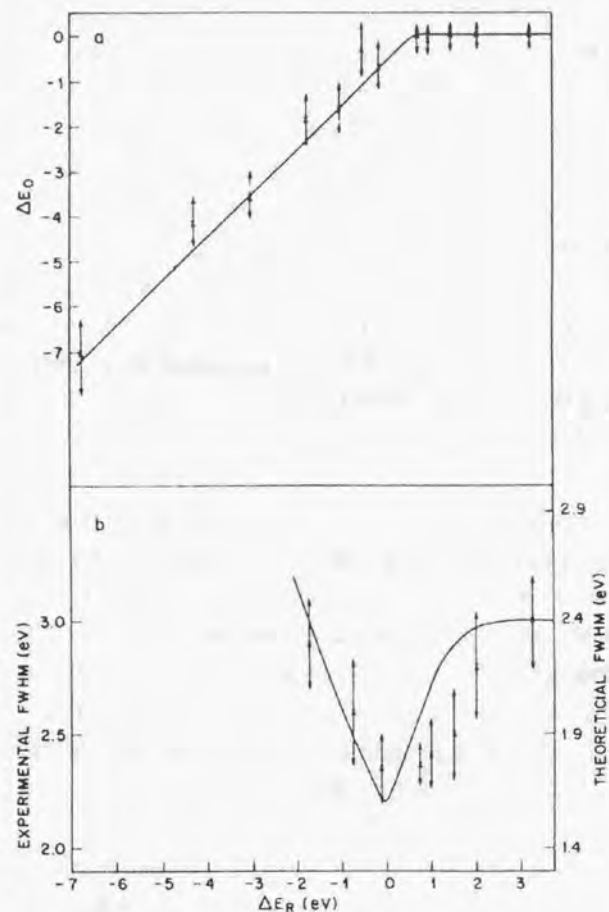


図 4-21 金属 Cu における Cu1s 吸収端での CuK α 線の、(a)エネルギー、(b)ピーク半値幅 [18]

ΔE_R は、Cu1s 軌道の結合エネルギーを基準とした $h\nu$ を表す。 ΔE_0 は、吸収端よりはるか上の $h\nu$ で測定した K α 線エネルギーを基準とした放出 X 線エネルギーである。

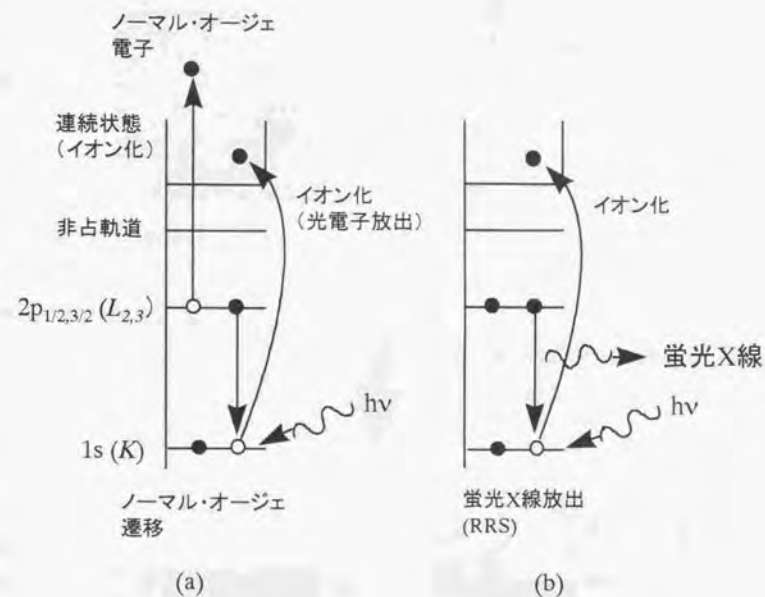


図 4-22 ノーマル・オージェ遷移と蛍光 X 線放出(RRS)

1s 軌道と 2p 軌道のエネルギー差を、オージェ電子あるいは X 線が受け取る。

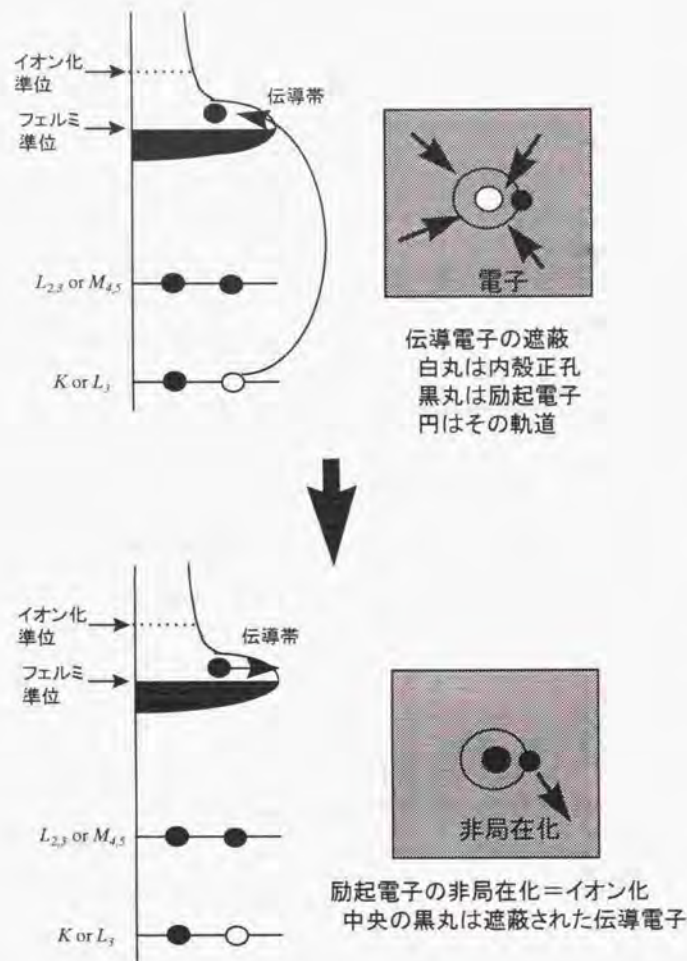


図 4-23 金属における内殻正孔遮蔽

内殻正孔の引力ポテンシャルを伝導電子が遮蔽することにより励起電子が非局在化する。

4.6.2 絶縁体

絶縁体で観測されたスペクテータ・オージェピークのエネルギーシフトとエネルギー幅の減少は、気相 Xe での研究において報告されている (図 4-24) [29,30]。この現象は、励起電子 (スペクテータ電子) の局在化と関連し説明された [20-23]。電子局在が起こることは伝導キャリアが動きにくく、従って非占軌道あるいは伝導帯のエネルギー幅が狭いことに相当する (図 4-2)。この場合、スペクテータ・オージェピークのエネルギー分散には、RRS のような屈曲点は見られず直線となり、ピーク半値幅は $h\nu$ の幅 (Γ_{ph}) と終状態のエネルギー幅 (Γ) の和となる [20-23,29]。従って、 Γ_{ph} が内殻エネルギー幅より小さければ、ピーク半値幅は Γ_{ph} に依存する。これは、スペクテータ・オージェ遷移が、一体の量子過程であることの反映である [20-23]。

本研究で観測したスペクテータ・オージェ遷移における種々の現象は、これらにより説明できる。絶縁性リン化合物では GaP の場合と異なり、XANES スペクトルにシャープな吸収ピークが存在する。このことは、上述の通り、本系でスペクテータ電子の局在が起こることと定性的に一致する。p 軌道は空間的に広がった形をとっており、非局在 (遍歴) 的性質を有するため、局在は内殻正孔ポテンシャルによると考えられる。これは、絶縁体や半導体でよく知られている、エキシトン (励起子) 生成機構である (図 4-25) [31]。P1s のエネルギー幅は 0.53eV であるので、オージェ遷移は光励起から $\sim 10^{-16}$ 秒の間に起こり、この間スペクテータ電子が非占軌道に局在する。

スペクテータ・オージェピークのエネルギー分散 (図 4-6(b)) が 2 段階となることは、 $h\nu_0$ 近傍に 2 本の吸収ピーク A および B が存在することにより説明される。すなわち、 $h\nu_0$ の上下のエネルギー分散は、それぞれ A, B 軌道におけるスペクテータ電子の局在によると理解される。

スペクテータおよびノーマル・オージェピークはそれぞれ局在および非局在に起因するので、図 4-6(a) の強度プロットは、非占軌道 (伝導帯) におけるこれら成分の状態密度曲線である。吸収の高エネルギー領域において、両方のピークが観測されることは、同一エネルギーであっても非局在および局在成分が混合することを示す。図 4-6(c) の通り、スペクテータ・オージェピークの半値幅が小さくなる現象は、 Γ_{ph} が 1s 軌道のエネルギー幅 0.53eV より小さいことを意味する [20-23]。

絶縁性 4d 金属酸化物についても同様に解釈できる。結晶場分裂した 4d* 軌道のバンド

幅は1.5-2eVであり、MoおよびMoO₂の~4eVより小さい。このことは、電子局在が起こることと定性的に一致する。Y₂O₃の場合、スペクテータ・オージェ遷移は、t_eおよびe_g軌道のそれぞれで起こり、エネルギー分散が2段階で起こったものと考えられる(図4-17(b))。これらの物質では伝導電子が存在しないため、内殻正孔ポテンシャルにより電子局在が起こると理解される。図4-17(c)の通り、スペクテータ・オージェピークのエネルギー幅がノーマル・オージェピークのそれよりも小さくなる現象は、励起光エネルギー幅が2p_{3/2}軌道のエネルギー幅より小さいことを意味する。4d金属における2p_{3/2}軌道のエネルギー幅は、Y:1.50eV、Zr:1.57eV、Nb:1.66eV、およびMo:1.78eVである[25]。

イオウ化合物においても、上記の考え方で実験結果が解釈できる。ストロンチウム化合物においては、絶縁体SrF₂およびSrOに対して上述の説明が適用できる。スペクテータ・オージェ遷移は金属性化合物であるSrSi₂およびSrAgにおいても観測された。これら化合物の伝導帯は、比較的非局在(遍歴)的な原子軌道から構成されているため、電子局在が起こりにくいと考えられるが、本結果は、導電性物質においても内殻正孔が存在すれば、局在が起こりうることを示す。これらの物質では、伝導キャリアの内殻正孔遮蔽が起こりうる。従って、スペクテータ電子の局在は、伝導帯自体が局在性を有するためと考えられる。ピークエネルギー幅の減少は、励起光エネルギー幅が、hν~1900 eVにおいてSr2p_{3/2}エネルギー幅1.39 eVより小さいことを示す[25]。

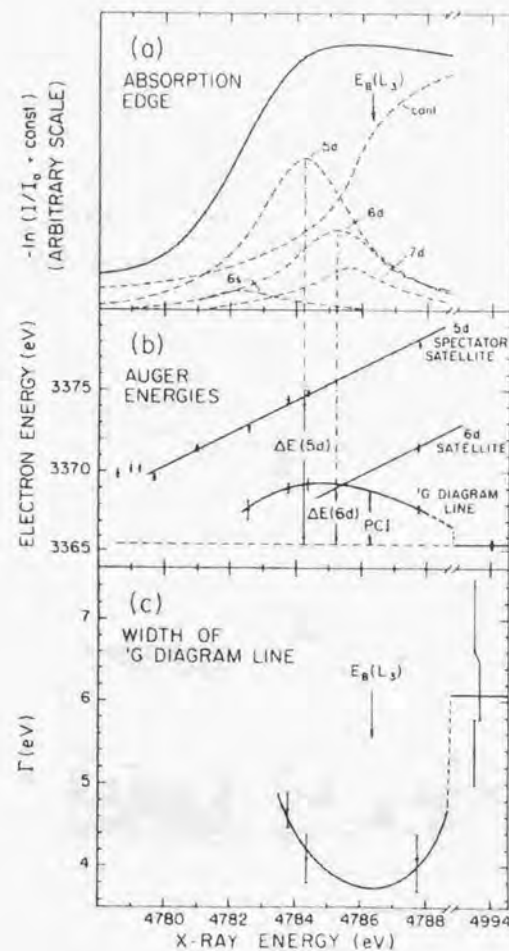


図4-24 気相XeでのXe-L_αM_{4,5}M_{4,5}共鳴オージェ遷移における、(a)XANESスペクトル、(b)オージェピークエネルギー、(c)ピーク半値幅[29]

Diagram line とは、ノーマル・オージェピークのことである。

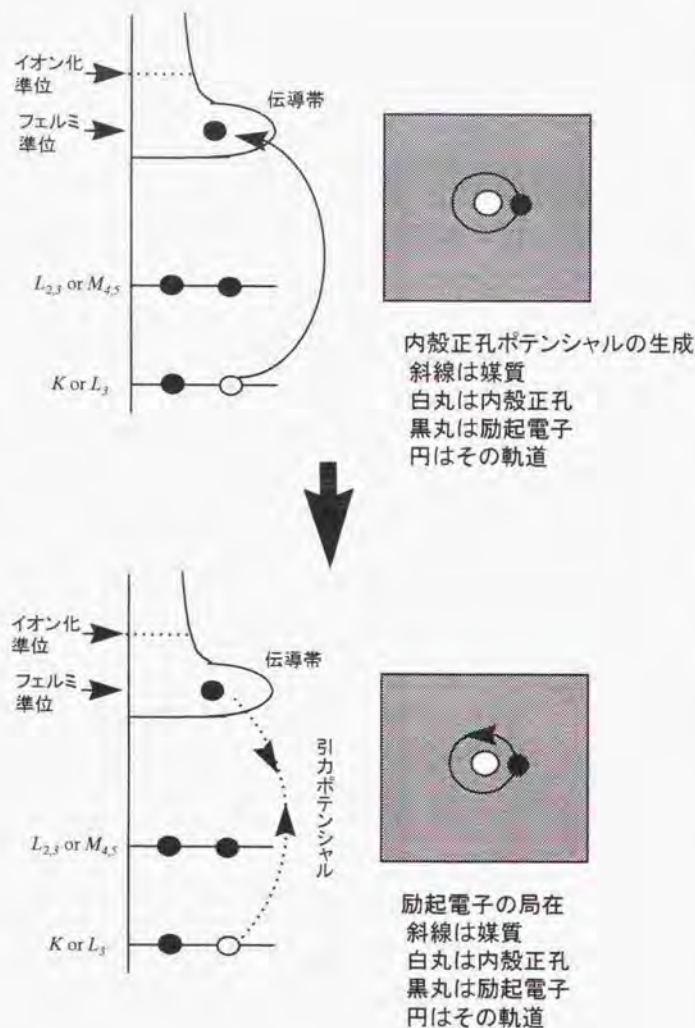


図 4-25 内殻正孔ポテンシャルによる励起電子の局在

4.7 まとめ

固体リンおよび 4d 金属化合物における $KL_{2,3}L_{2,3}$ および $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 共鳴オージェ遷移を観測し、以下の知見を得た。

- (1) 同一元素におけるオージェ遷移を比較した場合、GaP, Nb, Mo および MoO_2 といった導電性を有する物質では、常にノーマル・オージェピークのみが観測される。 $h\nu_0$ 以上では、ピークのエネルギーは一定であるが、それ以下の領域では $h\nu$ に対し比例してエネルギー変化する。また、 $h\nu_0$ 近傍でピークエネルギー幅の減少が起こる。
- (2) 絶縁体では吸収端近傍でオージェピークがスペクテータとノーマルの 2 本に分裂する。 $h\nu_0$ 近傍において、スペクテータ・オージェピークは $h\nu$ に比例したエネルギーシフトとエネルギー幅の減少を示す。
- (3) これらの結果と第 3 章における結果を考え合わせ、絶縁体における Si-, P-, S-, Cl1s(K) 軌道励起、あるいは 4d 金属の $2p_{3/2}$ ($L_{2,3}$) 軌道の共鳴励起では、励起状態の 90% 以上が、スペクテータ・オージェ遷移により緩和される。一方、導電体では、ノーマル・オージェ遷移により励起状態の 90% 以上が緩和される。いずれの場合も、最大強度を示すのは $KL_{2,3}L_{2,3}$ または $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 遷移である。

(1) および (2) を、金属 Cu および気相 Xe における類似現象から解釈を行った。(1) は、軌道の非局在 (遍歴) 性あるいは伝導電子の内殻遮蔽によって励起電子が非局在化することによるとして、また (2) は励起電子 (スペクテータ電子) が局在化することによると解釈した。ただし、導電体であっても、SrSi₂ と SrAg は (2) の挙動を示した。このことは、導電体と絶縁体という差異のみで (1), (2) の区別が生じるのではなく、伝導帯の構成軌道やエネルギー準位構造等の複数要因によりピーク挙動が決定されることを意味する。

観測されたオージェピークのエネルギーシフトは、RRS における散乱 X 線のそれと類似挙動であることから、オージェ共鳴ラマン散乱とでも呼ぶことができよう。スペクテータ・オージェピークの示すエネルギーシフトおよび半値幅の減少は、上述した Xe のほか、NaCl などのイオン性化合物 [32]、元素半導体 [33, 34] など数例 [35] があるものの、この現象の発現が系の電子構造により決定されるという知見は本研究において初めて得られた。

第 1 章で述べた通り、浅い内殻軌道の共鳴オージェ遷移では、価電子帯あるいは伝導

帯はオージェ遷移に直接関与するため、これらの状態密度が直接スペクトルに反映される。本研究における深い内殻軌道の共鳴励起では、価電子帯あるいは伝導帯の情報は、励起電子の非局在化あるいは局在化を通し、間接的に得られることが分かる。また、この場合、スペクトル構造が比較的単純なため、データ解析が単純になるという大きな利点があることも分かった。

参考文献

1. H. Oizumi, J. Iizuka, H. Oyanagi, T. Fujikawa, T. Ohta and S. Usami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, 1475 (1985).
2. G. Kuper, R. Chauvistre, J. Hormes, F. Frick, M. Jansen, B. Luer and E. Hartmann, *Chem. Phys.* 165, 405 (1992).
3. H. Wang, J. C. Woicik, T. Aberg, M. H. Chen, A. Herrera-Gomez, T. Kendelewicz, A. Mantykentta, K. E. Miyano, S. Southworth and B. Crasemann, *Phys. Rev. A* 50, 1359 (1994).
4. L. Asplund, P. Kelfve, B. Blomster, H. Siegbahn, K. Siegbahn, R. L. Lozes and U. I. Wahlgren, *Phys. Scr.* 16, 273 (1977).
5. 例えば、ブリッグス, シーア著, 合志陽一監訳, “表面分析” (アグネ承風社, 1990)。
6. O. -P. Sairanen, *J. Phys. : Condens. Matter.* 3, 8707 (1991).
7. A. Niehaus, *J. Phys. B: Atom Molec. Phys.* 10, 1845 (1977).
8. J. Mizuno, T. Ishihara and T. Watanabe, *J. Phys. B: Atom Molec. Phys.* 18, 1241 (1977).
9. V. Schmidt, S. Krummacher, F. Wulleumier and P. Dhez, *Phys. Rev. A* 24, 1803 (1981).
10. M. K. Bahl, R. L. Watson and K. J. Irgolic, *Phys. Rev. Lett.* 42, 165 (1979).
11. J. Evans and J. F. W. Mosselmans, *J. Phys. Chem.* 95, 9673 (1991).
12. P. Li, I. -W. Chen and J. E. Penner-Hahn, *Phys. Rev. B* 48, 10063 (1993).
13. M. Morinaga, H. Adachi and M. Tsukada, *J. Phys. Chem. Solids* 44, 301 (1983).
14. A. Reisman and F. Holzberg, “High temperature oxides, Part II” (ed. by A. M. Alper, Academic Press, 1970).
15. T. A. Sasaki and K. Kiuchi, *Chem. Phys. Lett.* 84, 356 (1981).
16. G. G. Kleiman, R. Landers, P. A. P. Nascente and S. G. C. Castro, *Phys. Rev. B* 46, 1970 (1992).
17. G. G. Kleiman, S. G. C. de Castro and R. Landers, *Phys. Rev. B* 49, 2753 (1994).
18. P. Eisenberger, P. M. Platzman and H. Winick, *Phys. Rev. Lett.* 36, 623 (1976).
19. P. Eisenberger, P. M. Platzman and H. Winick, *Phys. Rev. B* 13, 2377 (1976).

20. J. Tulkki and T. Aberg, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 15, L435 (1982).
21. T. Aberg and B. Crasemann, "Resonant Anomalous X-ray Scattering" (ed. by G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer, North-Holland, 1994) p. 431.
22. W. Drube, A. Lessman and G. Materlik, "Resonant Anomalous X-ray Scattering" (ed. by G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer, North-Holland, 1994) p. 473.
23. W. Drube, R. Dahn, M. Griebenow, M. Grehk and G. Materlik, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 79, 223 (1996).
24. K. Hamalainen, S. Manninen, P. Suortti, S. P. Collins, M. J. Cooper and D. Laundy, *J. Phys.: Condens. Matter.* 1, 5955 (1989).
25. M. O. Klaue and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8, 329 (1979).
26. T. Miller and T. -C. Chiang, *Phys. Rev. B* 29, 1121 (1984).
27. 例えば、安達健五, "化合物磁性" (裳華房, 1997)。
28. P. Weightman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 68, 127 (1994).
29. G. S. Brown, M. H. Chen, B. Crasemann and G. E. Ice, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1937 (1980).
30. G. B. Armen, T. Aberg, J. C. Levin, B. Crasemann, M. H. Chen, G. E. Ice and G. S. Brown, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1142 (1985).
31. 例えば、C. Kittel, "Introduction of solid state physics" (Wiley, 1986).
32. M. Elango, A. Ausmees, A. Kikas, E. Nommiste, R. Ruus, A. Saar, J. F. van Acker, J. N. Andersen, R. Nyholm and I. Martinson, *Phys. Rev.* 47, 11736 (1993).
33. A. Kivimaki, H. Aksela, S. Aksela and O. -P. Sairanen, *Phys. Rev. B* 47, 4181 (1993).
34. Y. Baba, T. A. Sasaki and H. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 49, 709 (1994).
35. A. Kivimaki, A. Naves de Brito, S. Alsela, H. Aksela, O. -P. Sairanen, A. Ausmees, S. J. Osborne, L. B. Dantes and S. Svensson, *Phys. Rev. Lett.* 26, 4307 (1993).

第5章 低温吸着分子におけるスペクテータ・オージェ遷移

5.1 はじめに

本章では、低温吸着分子における $KL_{23}L_{23}$ 共鳴オージェ遷移に関する測定結果を述べる。電子構造が大きく異なる場合として、基板との相互作用の大きい単層吸着分子と相互作用の小さい多層吸着分子の2種類存在するので、両者において結果を比較検討した。

5.2 XANES スペクトル

図5-1はCu(100)面上に吸着したCS₂分子のS1s-XANESスペクトルである。多層吸着分子のスペクトルは前述した。単層吸着分子のスペクトルは、オージェ電子収量が小さいため、TY法により測定された。このスペクトルにおいても、 π^* および σ^* 吸収ピークが確認され、それぞれのピークエネルギーは多層分子におけるものと同一である。これは、吸着分子がCu(100)上で分解することなく、分子状物理吸着することを示唆する。

単層吸着CS₂/Cu(111)、/Cu(001)およびNi(111)では、S-C-S分子軸は基板表面に対してそれぞれ8°、4°および22°の角度をなす[1-3]。本研究では、多層吸着分子において類似傾向が見出された。図5-2は、放射光ビームの基板に対する入射角(θ)を90°(基板に対し垂直入射)から15°(斜方入射)まで変化させて測定したXANESスペクトルである。 π^* 吸収強度は、ほとんど角度依存性を示さない。これは、 π^* 軌道が空間的に広がっているためと理解される。一方、挿入図の通り、 σ^* 遷移強度は少しずつ小さくなる。 σ^* 軌道の方向性と放射光の直線偏光性を考え合わせると、放射光電気ベクトルと分子軸方向が平行のとき吸収強度は最大となる(図5-3(b)左)[4]。強度が最小となるのは、図5-3(b)右の場合である。文献[4]に与えられた吸収強度の放射光電気ベクトル-分子軸間角度依存性から、分子軸と基板面との平均吸着角が $\sim 30^\circ$ と求められた。

図5-4は、単層および多層吸着SiCl₄におけるCl1s-XANESスペクトルである。吸収ピークはCl1sから3p*成分への遷移である。スペクトル形状およびピークエネルギーは両系で良く一致し、分子が物理吸着することを示す。この分子では、Cl原子はSi原子を中心とする正四面体の頂点に位置する。これを考慮した分子軌道計算の結果から、2824 eVの吸収ピークは $\sigma^*(8a_1)$ への遷移を、また2826 eVのそれは $\sigma^*(9t_2)$ への遷移である[5]。

また、2828 から 2840 eV 領域のブロードな構造は、 $\text{Cl}4p^*$ 、 $5p^*$ 等への形状共鳴である[5]。吸収ピーク強度の角度依存性は見出されなかった。このことは、 SiCl_4 が等方的な正四面体構造を有するためと理解される。

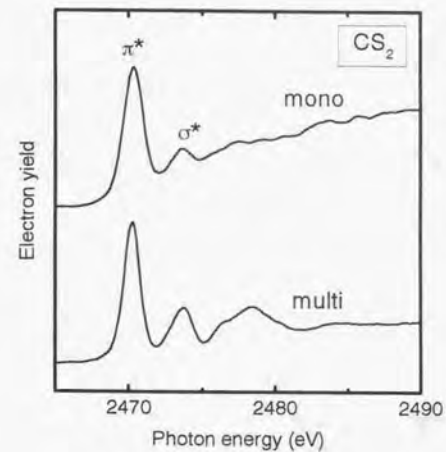


図 5-1 単層および多層吸着 CS_2 における $\text{S}1s$ -XANES スペクトル

放射光ビームと試料のなす角度は 45° である。

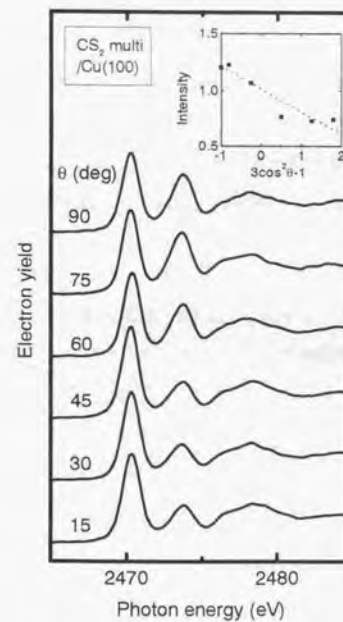


図 5-2 多層吸着 CS_2 における、XANES スペクトルの角度依存性
挿入図は σ^* ピーク強度。

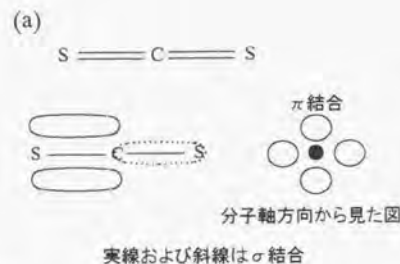


図 5-3 (a)CS₂の構造および(b)分子軸と放射光

σ*吸収強度は左の位置関係で最大、右の位置関係で最小となる。

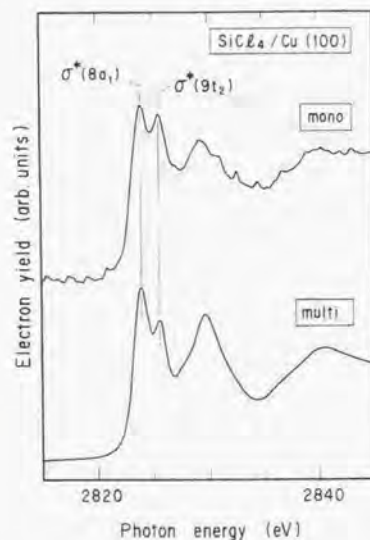
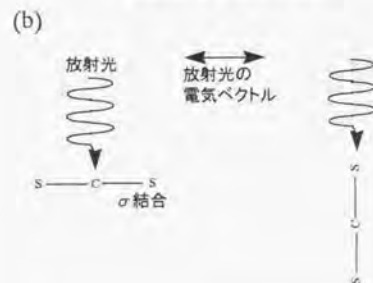


図 5-4 SiCl₄における Cl1sXANES スペクトル

5.3 KL_{2,3}L_{2,3}オージェスペクトル

図 5-5 は単層吸着 CS₂ における S1s 吸収端近傍で測定した S-KL_{2,3}L_{2,3} 共鳴オージェスペクトルである。この系においてのみ、測定は放射光ビームと基板面のなす角度が 45°で行った。これは多層吸着分子においても同様である。スペクトルは GaP, Nb, Mo および MoO₂ における結果と類似なので、同様のピーク帰属を行った。ノーマル・オージェピーク B(D₂)は hv₀ (π*; 2470.3 eV) 以上で観測される。そのエネルギーはほぼ一定である。このピークは、hv₀ 以下で同じくノーマル・オージェピーク A に連続的に変化する。ピーク A は hv に比例してエネルギーシフトを起こす。hv を下げ続けると、ピーク強度は XANES スペクトルに従って単調減少し、吸収ピークの立ち上がり付近の 2468 eV で消失する。

図 5-6 は多層吸着 CS₂ における S-KL_{2,3}L_{2,3} 共鳴オージェスペクトルである。これは、絶縁性固体化合物におけるものと同様である。ノーマル・オージェピーク B(D₂)は π* と σ* 共鳴の間である 2472 eV (I_{th}) 以上の hv で観測される。スペクテータ・オージェピーク A は、π* 吸収ピークの低エネルギー側の立ち上がり付近の 2464 eV から σ* ピークの高エネルギー側である 2478 eV の間で出現し、hv に対し比例してエネルギー変化する。

図 5-7 に示す通り、hv₀ 近傍では、オージェピークのエネルギー幅の減少も観測された。π* 共鳴で測定したスペクテータ・オージェピークの幅はノーマル・オージェピークのそれに比べて明らかに小さい。単層吸着分子では、ピーク強度が極めて小さく、この現象は観測されなかった。

同様の結果は SiCl₄ における Cl-KL_{2,3}L_{2,3} 遷移においても見出された。図 5-8 および 5-9 に単層および多層吸着分子における共鳴オージェスペクトルを示す。前者ではオージェピークはノーマル・オージェピーク一本のみ観測されるのに対し、後者ではノーマルとスペクテータの両者が現れる。

以上多層吸着分子の結果は、他分子においても定性的に同様であった。図 5-10 に PCl₃ における P1s 吸収端近傍で測定された P-KL_{2,3}L_{2,3} 共鳴オージェスペクトルを示す。

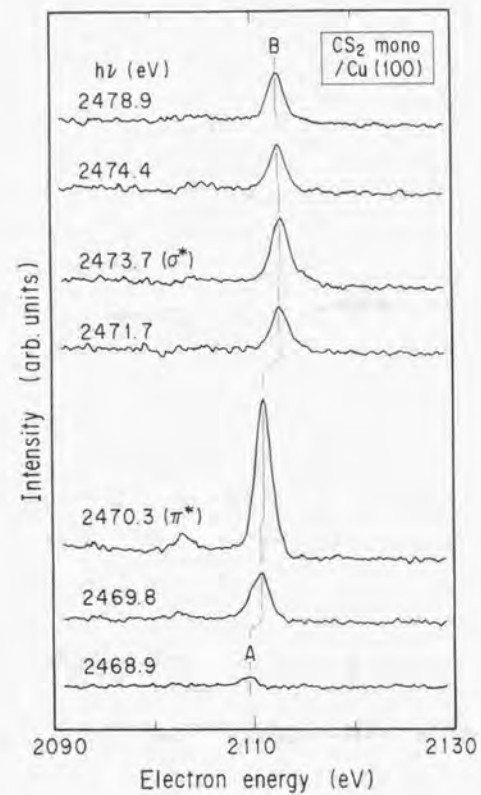


図 5-5 単層吸着 CS_2 における $\text{S-KL}_{23}\text{L}_{23}$ 共鳴オージェスペクトル
A, B とともにノーマル・オージェピークである。

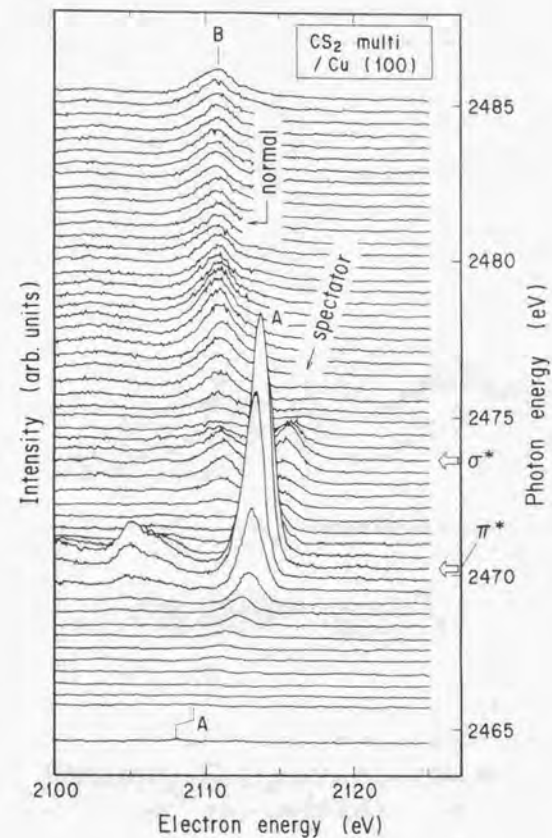


図 5-6 多層吸着 CS_2 における $\text{S-KL}_{23}\text{L}_{23}$ 共鳴オージェスペクトル
A, B は、それぞれスペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

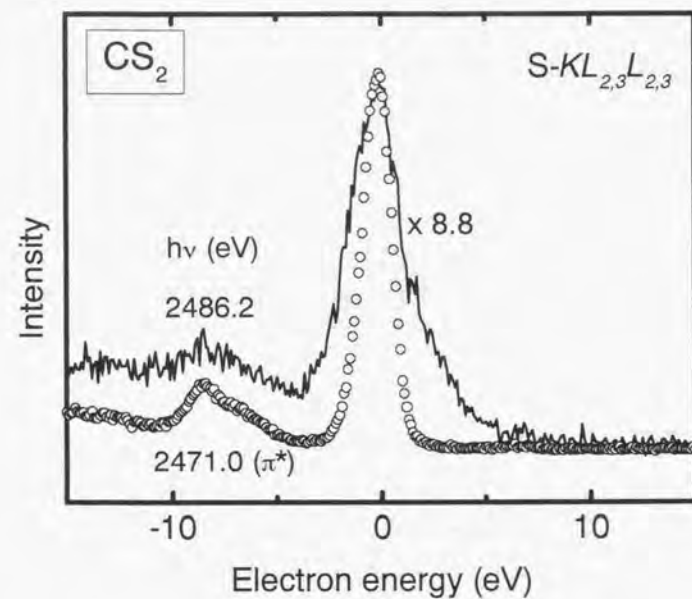


図 5-7 多層吸着 CS_2 における、 $\text{S-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ オージェピークの半値幅
 $h\nu=2486.2\text{ eV}$ で観測されるのはノーマル・オージェピークのみ、また
 $h\nu=2471.0\text{ eV}$ ではスペクテータ・オージェピークのみ観測される。
 $h\nu=2471.0\text{ eV}$ のスペクトルのみ 8.8 倍してある。横軸は、最大強度
 が 0 eV となるようにした。

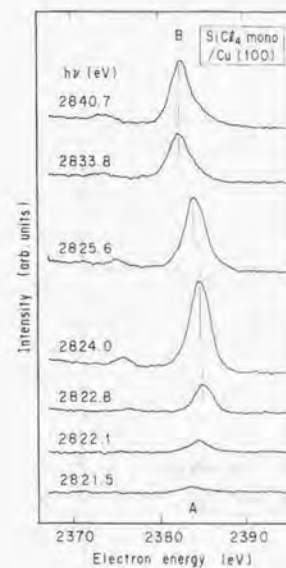


図 5-8 単層吸着 SiCl_4 における $\text{Cl-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 共鳴
 オージェスペクトル
 A, B ともノーマル・オージェピークである。

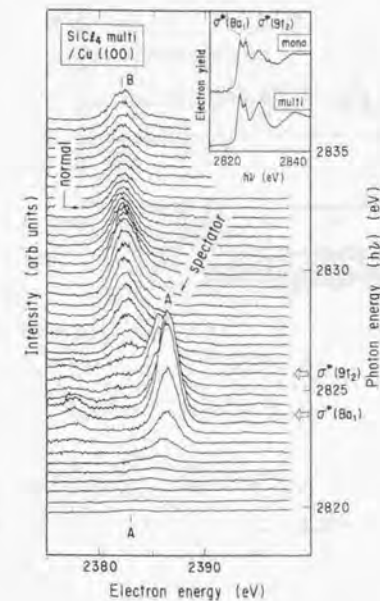


図 5-9 多層吸着 SiCl_4 における $\text{Cl-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 共鳴オージェスペクトル
 A, B は、それぞれスペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

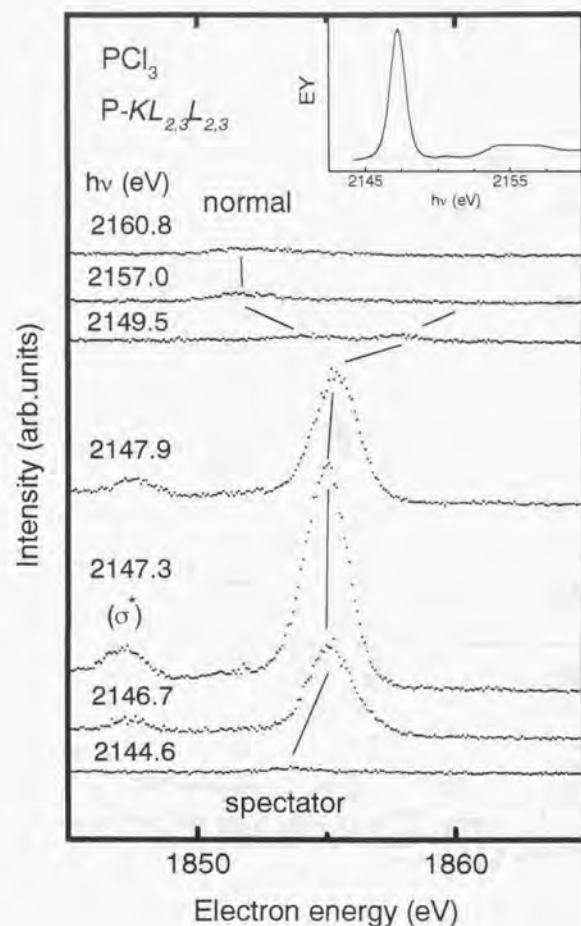


図 5-10 PCl_3 における P1s 吸収端での $\text{P-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ オージェスペクトル
挿入図は P1s -XANES スペクトル。

5.4 結果と考察

図 5-11(a)および 5-12(a)に、単層および多層吸着 CS_2 で得られたオージェピークエネルギーを $h\nu$ に対しプロットした。単層吸着分子では、 $h\nu_0$ (π^*) 以上でノーマル・オージェピークのエネルギーは $h\nu$ に依らず一定であり、それ以下では $h\nu$ に比例してエネルギー変化する。多層吸着分子ではスペクテータ・オージェピークのエネルギーは $h\nu$ に比例し変化する。また、ノーマル・オージェピークのエネルギーは、PCI 効果により $h\nu$ を大きくするとともに低エネルギー側に 0.5 eV 程度シフトする。

図 5-12(b)には、多層吸着分子におけるオージェピーク強度を $h\nu$ に対しプロットした。ピーク強度和が XANES スペクトルに従って変化することは、XANES スペクトルが $\text{S-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ オージェ電子収量法によって測定されていることによる。単層吸着分子においてもピーク面積はほぼ XANES スペクトルに従って変化した。

図 5-12(c)は、ピーク半値幅(FWHM)の $h\nu$ 依存性である。エネルギー幅の誤差は $\pm 0.1\text{eV}$ である。ノーマル・オージェピークのエネルギー幅は $h\nu$ に依らずほぼ一定であるのに対し、スペクテータ・オージェピークの幅は $h\nu$ によって変化する。このときの幅は、ノーマル・オージェピークのそれと比較し約 25% 小さい。

定性的に同様の結果が SiCl_4 においても得られた。図 5-11(b)および 5-13(a)は単層および多層吸着 SiCl_4 における $\text{Cl-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ ピークエネルギーの $h\nu$ 依存性である。多層吸着分子では、2822 から 2825 eV でスペクテータ・オージェピークのエネルギー分散に屈曲が見られる。これは、この $h\nu$ 近傍でスペクテータ・オージェピークの起源が変わることを示唆する。 CS_2 においても同様の傾向が $\sim 2474\text{ eV}$ に認められる。図 5-13(c)から明らかに、スペクテータ・オージェピークの半値幅の減少は $\sigma^*(8a_1)$ と $\sigma^*(9t_2)$ の両者で起こる。

以上多層吸着 CS_2 および SiCl_4 におけるオージェ遷移における結果は、他の分子においても定性的に同様であった。これらは表 5-1 にまとめた。単層および多層吸着分子における $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 共鳴オージェ遷移の結果は次の通りである。

- (1) 単層吸着分子では、スペクトルには常にノーマル・オージェピークのみが観測される。そのエネルギーは $h\nu_0$ 以上で一定であるが、それ以下では $h\nu$ に対しほぼ正比例してエネルギーシフトする。

(2)多層吸着分子では、 $h\nu_0$ 近傍で 2 本のオージェピークが出現する。一本はノーマル・オージェピークであり、他の一本はスペクテータ・オージェピークである。後者は $h\nu$ に対し正比例してエネルギー変化するとともに、 $h\nu_0$ 近傍で半値幅の減少を示す。

単層吸着分子と多層吸着分子において異なる結果が得られたことは、明らかに基板の影響によると考えられる。単層吸着分子の結果は導電体のそれと、また、多層吸着分子の結果は絶縁体のそれと同様である。これは、実験結果に対し第 4 章での考察が適用できることを示唆する。

単層吸着分子と多層吸着分子間の最大の相違点は、基板との相互作用の大きさにある。単層吸着分子は、基板 Cu の伝導電子の影響を大きく受ける。すなわち、金属におけるオージェ遷移の場合と同様、1s 正孔ポテンシャルに引き寄せられた基板電子が正孔を遮蔽するため、励起電子が非局在化してノーマル・オージェ遷移のみが起こる (図 5-14)。このことは、中間状態 (1s 励起状態) がオージェ遷移で崩壊するより早く、励起電子が非局在化がすることを意味する。低温単層吸着分子における遮蔽効果は、Mentzel らにより金属基板上の希ガスあるいは NO など単純な分子において詳細に調べられた [6-8]。例として、単層 Ar/Ru(100)における Ar2p 励起に伴う共鳴オージェスペクトルを図 5-15 に示す [8]。吸収端よりはるか上の $h\nu$ で測定したオージェスペクトルには、ノーマル・オージェピークのみが観測される。このピークエネルギーは、吸収ピーク近傍の $h\nu$ で測定したとき観測されるオージェピークのそれと同じである。このことは、吸収端近傍においてもノーマル・オージェ遷移のみが起こりうることを意味する。Ar2p 正孔の寿命は $\sim 10^{-15}$ 秒であるから [8]、伝導電子がこの時間以内で遮蔽することになる。

本研究における内殻正孔の遮蔽時間は、P, S および Cl1s 軌道のエネルギー幅 0.53eV, 0.59eV および 0.64 eV [9] から式 2 により見積られ、どれも $\sim 10^{-15}$ 秒である。従って、Ar/Ru 系の場合の ~ 10 倍の速度で内殻正孔を遮蔽する。これは、基板である Cu の伝導帯に 4s 軌道からの寄与があるためと理解される。原子軌道のうち、s 軌道は等方的で丸い形状であり、隣の原子軌道との重なりは大きい。すなわち、伝導キャリアは空間的に移動しやすいため、極めて速い正孔遮蔽が行われる。

一方、多層吸着分子においては、単層吸着分子における非局在機構との対比から、電子局在は内殻正孔ポテンシャルによると考えられる。非占軌道は主に s および p 軌道から構成されており、前述の通りこれら原子軌道は比較的遍歴的であると考えられるので、電

子局在は軌道本来の性質によるとは考えにくい。S および Cl1s 軌道のエネルギー幅 ~ 0.6 eV から、スペクテータ・オージェ遷移は光励起から $\sim 10^{-16}$ 秒の間に起こると見積もられるので、少なくともこの間スペクテータ電子は非占軌道に局在する。

CS₂ における S1s 吸収端および SiCl₄ における Cl1s 吸収端では、吸収ピークが 2 本存在するので、図 5-12(a) および 5-13(a) における スペクテータ・オージェピークの 2 段階エネルギー分散は、それぞれの分子軌道におけるスペクテータ電子の局在によると判断される。

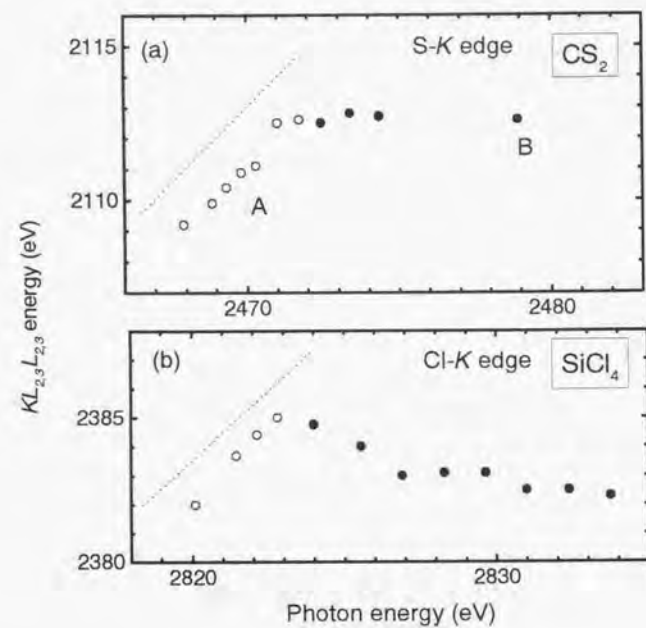


図 5-11 単層吸着 CS_2 および $SiCl_4$ 分子における S-および Cl- $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェピークエネルギー

A, B ともノーマル・オージェピークである。

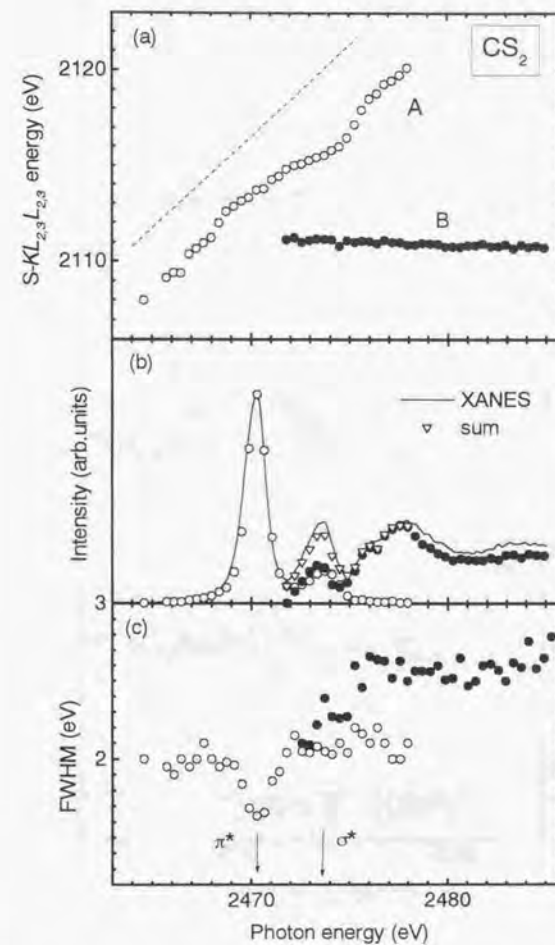


図 5-12 多層吸着 CS_2 での S- $KL_{2,3}L_{2,3}$ 共鳴オージェ遷移に関する、(a)強度、(b)エネルギー、(c)半値幅

A, B は、それぞれスペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

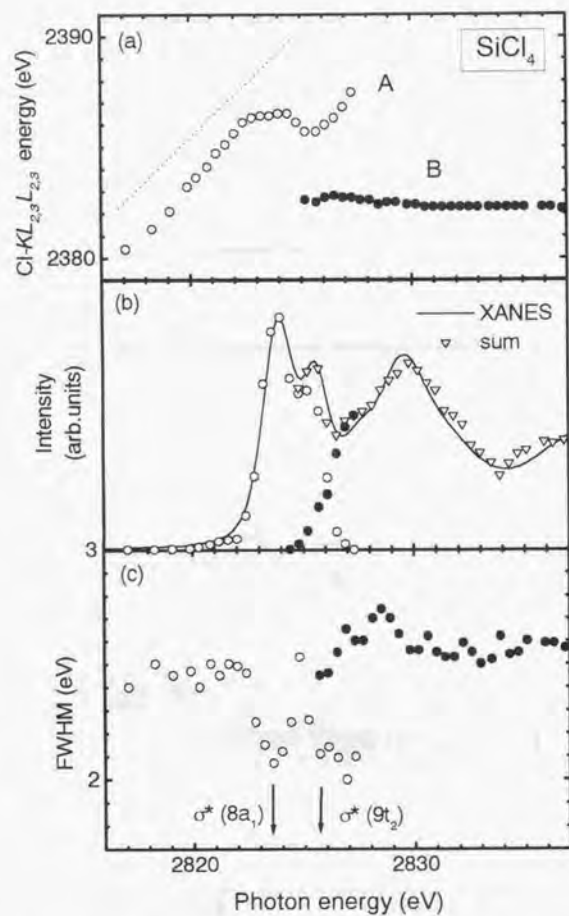


図 5-13 多層吸着 SiCl_4 での $\text{Cl-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 共鳴オージェ遷移に関する、(a)強度、(b)エネルギー、(c)半値幅

A, B は、それぞれスペクテータおよびノーマル・オージェピークである。

表 5-1 低温吸着分子における $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 共鳴オージェ遷移の測定結果

ピーク分裂はスペクテータとノーマル・オージェピークが同時に観測されるか否かを表す。 Δ はスペクテータまたはノーマル・オージェピークのエネルギーシフト幅を表す。単層および多層で区別したもの以外は全て多層吸着分子。

励起元素	分子	ピーク分裂	Δ (eV)
Si	SiCl_4	有	5
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	有	5
P	PCl_3	有	9
S	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$	有	9
	CS_2 単層	無	4
	CS_2 多層	有	12
Cl	SiCl_4 単層	無	4
	SiCl_4 多層	有	7
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	有	9
	PCl_3	有	9
	CCl_4	有	—

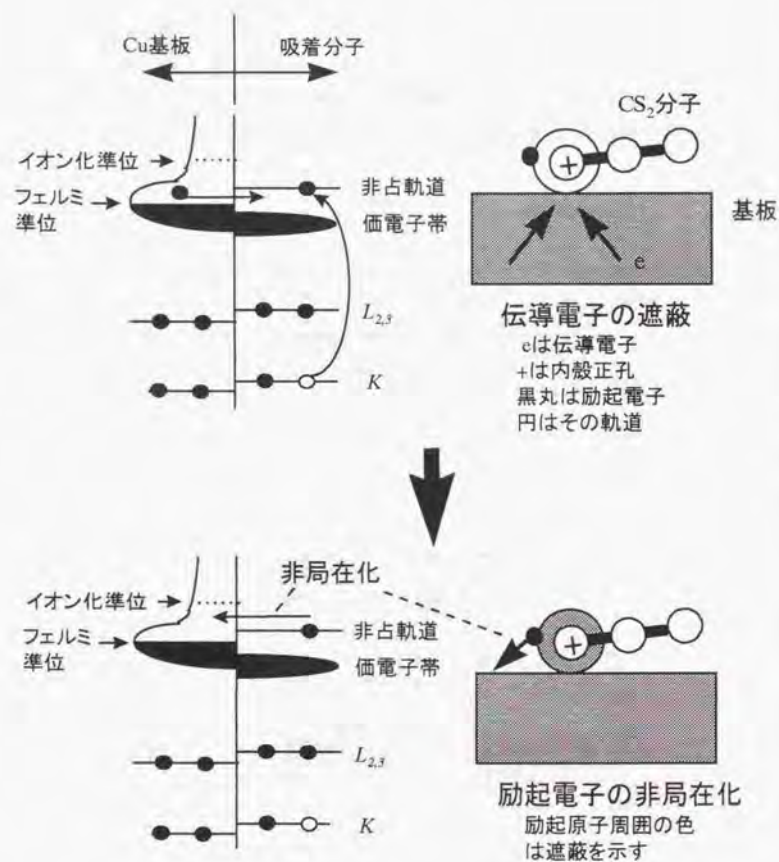


図 5-14 基板伝導電子により、吸着分子で起こる内殻正孔遮蔽

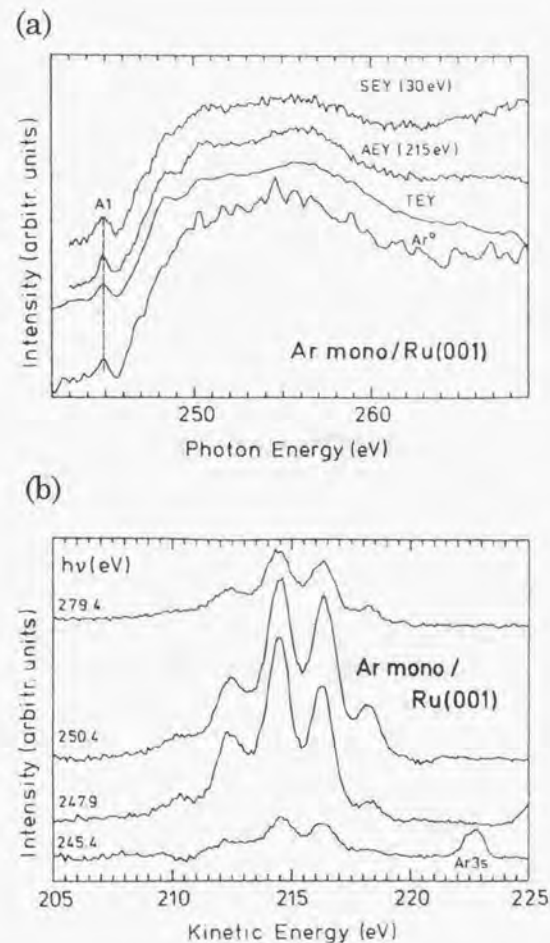


図 5-15 単層吸着 Ar/Ru(100)における、(a)XANES スペクトル、および(b)共鳴オージェスペクトル [8]

オージェピークエネルギーは、A1 で測定したときと吸収端よりはるか上の hv で測定したときとで同じである。

5.5 まとめ

低温吸着分子において共鳴オージェスペクトルを測定した。単層および多層吸着分子における実験結果は、それぞれ導電性化合物および絶縁性化合物のそれと一致することを見出した。従って、固体における共鳴オージェ遷移と同様、系の電子構造との関連によって理解できた。それぞれの系で得られた知見は次の通りである。

- (1) 単層吸着分子では、内殻軌道のイオン化に起因するノーマル・オージェ遷移のみが起こる。これは、基板 Cu の伝導電子による内殻正孔遮蔽によると解釈した。観測されたオージェピークのエネルギーシフトは RRS との関連で理解される。
- (2) 多層吸着分子では、内殻イオン化によるノーマル・オージェ遷移と励起電子が非占軌道に局在するスペクテータ・オージェ遷移が起こる。後者では、軌道のエネルギー幅が狭いことによりオージェピークのエネルギーシフトと半値幅の減少が起こる。局在は内殻正孔ポテンシャルによるものと解釈した。
- (3) 以上の結果と第3章における結果から、多層吸着分子における Si-, P-, S-, Cl1s(*K*)軌道励起では、励起状態の90%以上が、スペクテータ・オージェ遷移により緩和されることが結論される。最大強度を示すのは $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移である。また、単層吸着分子においては固体化合物における結果から類推し、ノーマル・オージェ遷移により大部分の励起状態が緩和されると推測される。

参考文献

1. S. Yagi, S. Takenaka, T. Yokoyama, Y. Kitajima, A. Imanishi and T. Ohta, Surf. Sci. 325, 68 (1995).
2. S. Yagi, T. Yokoyama, Y. Kitajima, Y. Takata, T. Kanazawa, A. Imanishi and T. Ohta, Surf. Sci. 311, 172 (1994).
3. T. Yokoyama, S. Yagi, Y. Takata, H. Sato, T. Asahi, T. Ohta and Y. Kitajima, Surf. Sci. 274, 222 (1992).
4. J. Stöhr, "NEXAFS spectroscopy" (Springer-Verlag, 1992).
5. J. L. Ferrer, S. Bodeur and I. Nenner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52, 711 (1990).
6. W. Wurth, C. Schneider, R. Treichler, D. Mentzel and E. Umbach, Phys. Rev. B37, 8725 (1988).
7. W. Wurth, P. Feulner and D. Mentzel, Phys. Scr. T41, 213 (1992).
8. G. Røcker, P. Feulner, R. Scheuerer, L. Zhu and D. Mentzel, Phys. Scr. 41, 1014 (1990).
9. M. O. Klaue and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 329 (1979).

第6章 共鳴オージェスペクトルと非占軌道の性質

6.1 はじめに

第4章および第5章において、共鳴オージェスペクトル測定により、電子構造に関する情報が得られることが分かった。このことは、もし吸収端近傍でノーマル・オージェピークのみが観測されれば、その非占軌道は非局在（遍歴）的、ノーマルとスペクテータ・オージェピークの両者が観測されれば非占軌道は局在性を有することを意味する。それぞれのピーク強度は非局在成分と局在成分の状態密度に相当するので、これらを $h\nu$ に対しプロットすることにより、非占軌道中のそれぞれの成分を決定できる。非占軌道や伝導帯の局在性は、磁性や伝導などの諸物性と密接に関わっており、共鳴オージェスペクトル測定はこれらの性質を観測することのできる有望な手段の一つである。本章では、この測定をいくつかの系へ適用した結果について述べる。

6.2 超伝導体 ZrN

ZrN は、NaCl 型の結晶構造を有する臨界温度 10K の超伝導体である [1,2]。伝導帯は、N2p 軌道と Zr4d 軌道の混成軌道から構成される。バンド計算から、フェルミ準位の構成軌道は主に Zr4d 成分である [1,2]。

Zr2p_{3/2}(L_α)吸収端近傍で測定した共鳴オージェスペクトルを図 6-1 に示す。挿入図は Zr2p_{3/2}-XANES スペクトルである。2227 eV 付近の吸収ピークは Zr4d*への遷移を表す。これはバンド計算による Zr4d 部分状態密度曲線と比較的近い [1,2]。オージェスペクトルは定性的に絶縁性化合物のそれと同じである。スペクテータ・オージェピークは吸収ピークの低エネルギー側($h\nu=2219$ eV)から出現する。これは $h\nu$ に比例したエネルギーシフトと XANES スペクトルに対応した強度変化を示し、2235 eV で消失する。吸収最大($h\nu_0$)以上で、ノーマル・オージェピークが観測される。図 6-2(a)に、ピークエネルギーを $h\nu$ に対しプロットした。図 6-2(b)に示したピーク強度プロットから、吸収ピークに局在状態が~50%の割合で含まれていることが分かる。この物質では伝導電子の内殻正孔遮蔽が起こると考えられるので、スペクテータ・オージェ遷移は Zr4d*軌道の局在性によることが示唆される。すなわち、同じ 4d 金属系であっても、Mo 等とは異なり、ZrN の

4d*軌道は局在的になる。また、4d 軌道がフェルミ準位を形成するので、軌道の局在性が超伝導性に影響することが示唆される。

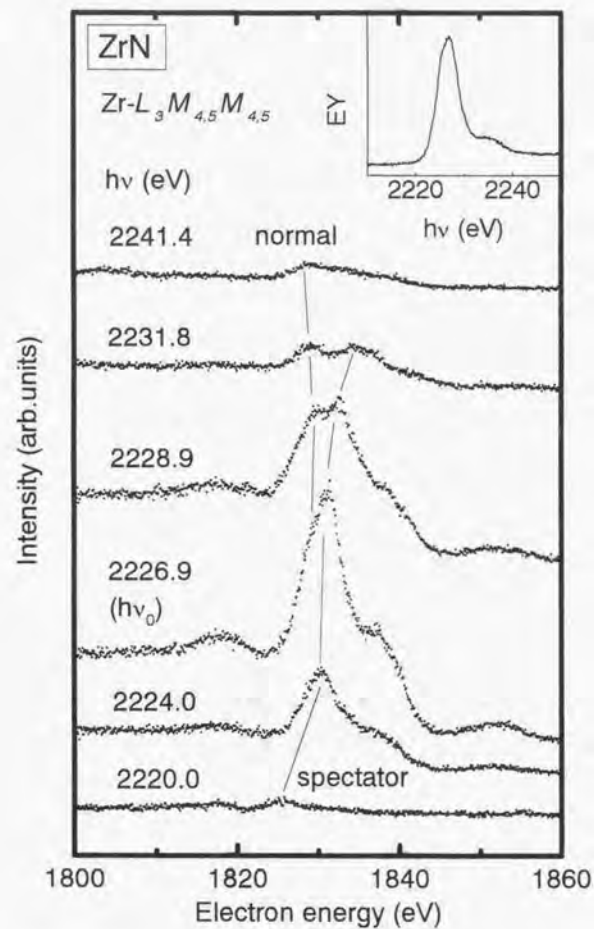


図 6-1 ZrN における、 $Zr 2p_{3/2}$ 吸収端での $Zr-L_3M_{4,5}M_{4,5}$ 共鳴オージェスペクトル
挿入図は $Zr 2p_{3/2}$ -XANES スペクトル。

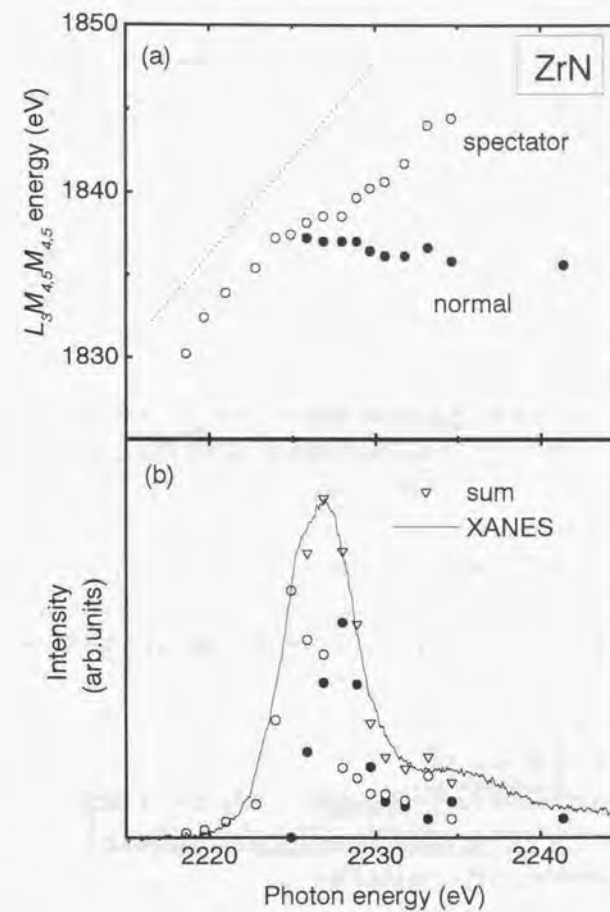


図 6-2 ZrN での $Zr-L_3M_{4,5}M_{4,5}$ 共鳴オージェ遷移における、(a)ピークエネルギー、およ
び(b)ピーク強度
sum は、オージェピーク強度和を表す。

6.3 SiCl₄ および Si(CH₃)₃Cl

図 5-13(b)に示した、SiCl₄における Cl-KL_{2,3}L_{2,3} オージェスペクトルの解析結果から、Cl3p*吸収ピーク ($\sigma^*(8a_1)$)および $\sigma^*(9t_2)$ 近傍の非占軌道はほぼ 100%局在状態であることが分かる。この傾向は Si1s 吸収端でも全く同様で、吸収ピーク ($\sigma^*(\text{Si-Cl})$ のみ) ではほぼ 100%スペクテータ遷移で緩和されることが見出された。従って、この分子の非占軌道は、Si-および Cl3p*とも局在的である。

一方、Si(CH₃)₃Cl においては異なる結果が得られた。図 6-3 は、低温多層吸着 Si(CH₃)₃Cl における Si-KL_{2,3}L_{2,3} 共鳴オージェスペクトルである。挿入図の Si1s-XANES スペクトルには、2 本の吸収ピーク $\sigma^*(\text{Si-Cl})$ および $\sigma^*(\text{Si-C})$ が存在する [3]。オージェスペクトルには、ノーマルとスペクテータの 2 種類が現れることが分かる。hv~1839 eV でスペクテータ・オージェピーク (spe(1)) が現れる。また、hv~1842 eV で、もう一本のスペクテータ・オージェピーク (spe(2)) が出現する。前者は $\sigma^*(\text{Si-Cl})$ 軌道に、後者は $\sigma^*(\text{Si-C})$ 軌道におけるスペクテータ遷移に起因する。図 6-4(a)にはピークエネルギーを hv に対しプロットした。スペクテータ・オージェピークのエネルギーは直線分散を示す。図 6-4(b)はピークエネルギー幅のプロットである。スペクテータ・オージェピークの半値幅の減少が確認される。図 6-5 にはピーク強度をプロットした。これら 2 本の Si3p*非占軌道への共鳴励起では、主にスペクテータ・オージェ遷移が起こるため局在的と結論される。

同一分子の Cl1s 吸収端でも測定を行った。解析結果のみを図 6-6 に示す。図 6-6(a)には、ピークエネルギーを hv に対しプロットした。hv=2823-2827 eV において、スペクテータ・オージェピークのエネルギーが hv に依らず一定となる。すなわち、このエネルギーを境界にスペクテータ・オージェ遷移の起源が $\sigma^*(a_1)$ から $\sigma^*(e)$ に変わると考えられる。図 6-6(b)は、共鳴吸収によるピーク幅の減少を示す。

図 6-6(c)には、ピーク強度を hv に対しプロットした。一見して、Si3p*軌道とは性格が異なることが分かる。共鳴励起では、主にノーマル・オージェ遷移が起こる。従って、Si3p*軌道と異なり、Cl3p*軌道は非局在性の軌道である。すなわち、同じ分子の非占軌道であっても、原子軌道により、その局在性が異なる場合がありうる。この結果を SiCl₄ のそれと比較すると、-CH₃ 基が非占軌道に遍歴性をもたらすことが示唆される [3]。

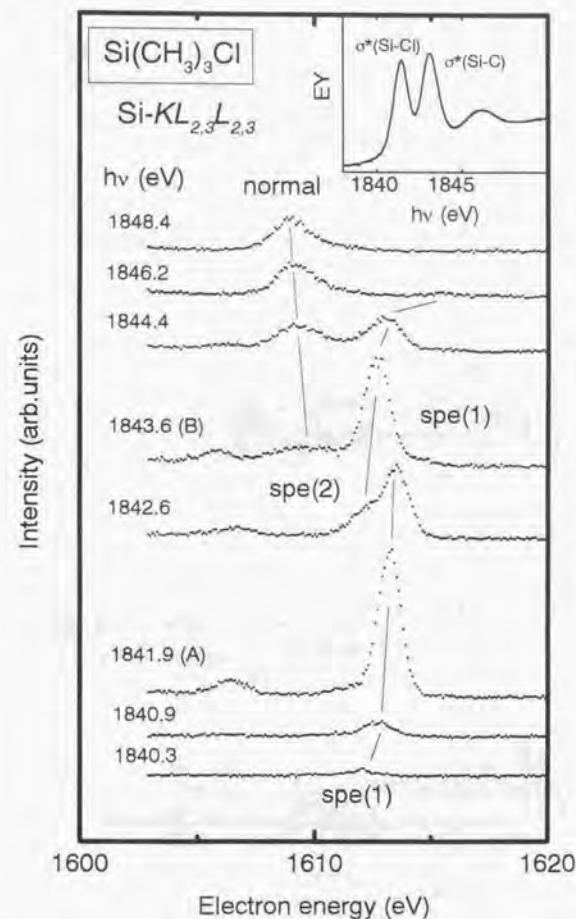


図 6-3 多層吸着 Si(CH₃)₃Cl における Si-KL_{2,3}L_{2,3} 共鳴オージェスペクトル
挿入図は Si1s-XANES スペクトル。

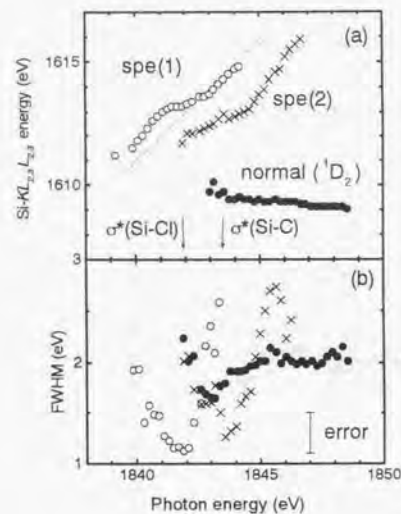


図6-4 Si(CH₃)₃ClでのSi-
KL_{2,3}L_{2,3}共鳴オージェ遷移にお
ける、(a)ピークエネルギー、(b)
ピーク半値幅

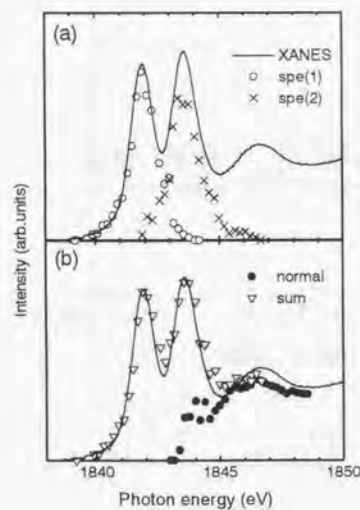


図6-5 Si(CH₃)₃ClでのSi-
KL_{2,3}L_{2,3}共鳴オージェ遷移にお
けるピーク強度
sum は、オージェピーク強度
和を表す。

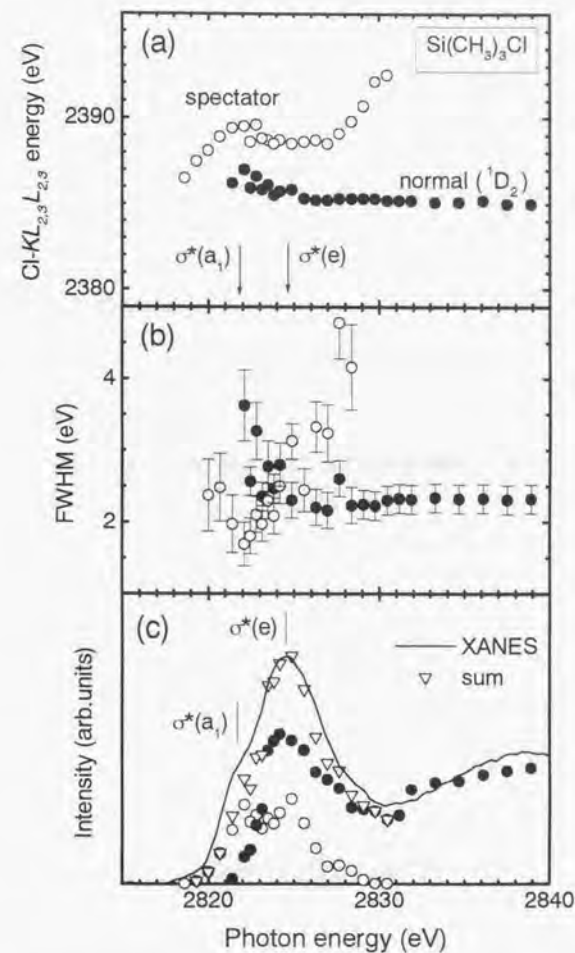


図6-6 Si(CH₃)₃ClでのCl-
KL_{2,3}L_{2,3}共鳴オージェ遷移にお
ける、(a)ピークエネルギー、
(b)ピーク半値幅、(c)ピーク強度
sum は、ピーク強度和を表す。

6.4 まとめ

ZrN, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ および SiCl_4 において共鳴オージェスペクトル測定を行い、非占軌道の性質に関し以下の知見を得た。

- (1) ZrN における $\text{Zr-L}_{4,5}M_{4,5}M_{4,5}$ 共鳴オージェ遷移では、スペクテータ・オージェピークが観測される。これは、この物質の電子物性に $\text{Zr}4d^*$ 軌道の局在性が寄与する可能性を示唆する。
- (2) SiCl_4 においては、Si-および Cl1s 励起ともスペクテータ・オージェ遷移が主に起こる。このことは Si-および Cl3p* 非占軌道の局在性を示す。
- (3) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ における Si1s 励起では、ほぼ 100% スペクテータ・オージェ遷移が起こる。一方、Cl1s 励起ではノーマル・オージェ遷移が主に起こる。すなわち、Si3p* と Cl3p* 軌道の局在性は異なる。また、(2)の結果から、これは $-\text{CH}_3$ 基が非局在的性質を与えることを示す。

参考文献

1. K. Schwartz, A. R. Williams, J. J. Cuomo, J. H. E. Harper and H. T. G. Hentzell, Phys. Rev. B32, 8312 (1985).
2. P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B33, 6709 (1986).
3. J. L. Ferrer, S. Bodeur and I. Nenner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52, 711 (1990).

第7章 低温吸着分子における放射光誘起イオン脱離

7.1 はじめに

スペクテータ電子が局在する非占軌道は反結合性分子軌道である。分子軌道理論から、反結合性軌道に電子が収容された場合、その結合は弱められる。すなわち、スペクテータ電子の局在が分子解離や表面脱離等の光化学反応を促進することを示唆する。このことを確かめるため、いくつかの低温多層吸着分子において吸収端近傍での脱離イオン測定を行った。

通常、内殻励起に伴う分子解離や脱離反応は、オージェ遷移で生成した正孔同士のクーロン反発による。これを Knotek-Feibelman(KF)機構と呼ぶ [1] (図 7-1)。第3章で述べた通り、1s 励起状態の大部分は $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ遷移を経由し、 $L_{2,3}VV$ カスケード・オージェ遷移により緩和される。その終状態では、 $L_{2,3}$ 殻に1個、また価電子帯分子軌道(V)に2個の正孔が残る。残された正孔が複数原子の間を動きうるため、原子間にクーロン反発力が働き、分子解離が起こる。

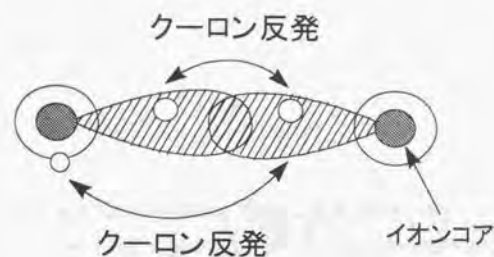


図 7-1 Knotek-Feibelman (KF)機構

カスケード・オージェ遷移により生じた正孔間のクーロン反発により、結合解裂と分子解離が起こる。斜線は原子軌道、白丸は正孔を表す。

7.2 CS₂におけるS1s共鳴励起

図7-2は、低温多層吸着CS₂におけるS1s吸収端近傍で測定された(a)XANESスペクトルおよび(b)S⁺脱離粒子スペクトルである。両者は全く異なる。XANESスペクトルでは π^* 励起は σ^* 励起の数倍の強度を示すが、S⁺脱離はほとんど σ^* 励起のみで起こる。図7-2(c)には、 $L_{2,3}VV$ カスケード・オージェピークの強度を $h\nu$ に対しプロットした。AおよびBは、図3-14における2本のオージェピークをさす。強度変化はXANESスペクトルと良く一致する。もし、S⁺脱離がKnotek-Feibelman機構によるものであれば、そのスペクトルはXANESスペクトルと同様のプロファイルを示すことが期待される。

S1s共鳴励起では、 $KL_{2,3}L_{2,3}$ スペクテータ・オージェークが最大強度を示すので、この遷移が脱離に最も大きく寄与する。 π^* および σ^* 励起両方でスペクテータ・オージェ遷移が起こること(図5-12)、これら非占軌道は共に反結合性分子軌道である([2])ことから、スペクテータ電子の局在が結合解裂を促進することを示唆する。しかし、 π^* および σ^* 励起におけるスペクテータ・オージェピークの強度比から、脱離量は π^* 励起の場合のほうが多いと推測され、実験事実を説明できない。これは、分子軌道の性格を考慮することにより初めて理解される。XPS、XANESおよび分子軌道計算から、CS₂の分子軌道とそのエネルギー準位が求められている[2]。C-S原子間結合に寄与するのは π 軌道と σ 軌道である。 σ 軌道の結合エネルギーは π 軌道のそれよりも $\sim 4\text{eV}$ 大きい。 π 軌道の結合エネルギーが小さいことは、この軌道が空間的に広がっており結合への寄与は少ないことを示す。従って、 σ 軌道の結合を弱めるほうが分子解離が促進する。

CS⁺やCS₂⁺分子イオンの脱離量は、S⁺のそれに比べ数分の一以下であった。S⁺はスペクテータ電子が局在する $10^{-15}\sim 10^{-16}$ 秒間に速やかに脱離するが、分子イオンは質量が大きいためただちに脱離しない。この間、正孔が何らかの過程で中和されるか表面に束縛されるため脱離量が少ないと推測される。

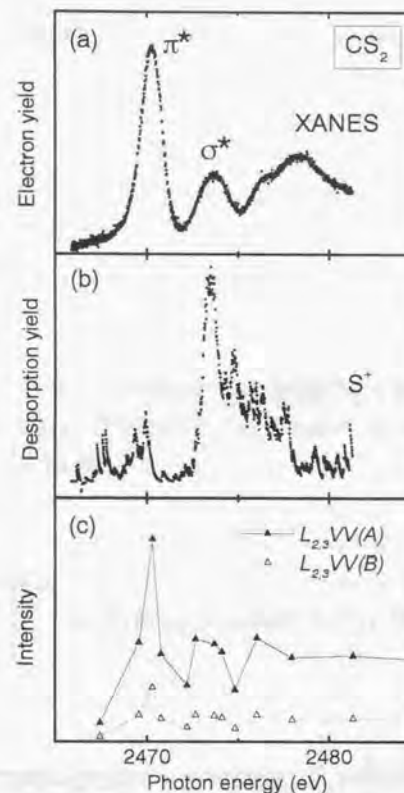


図7-2 多層吸着CS₂におけるS1s吸収端での、(a)XANESスペクトル、(b)S⁺脱離スペクトル、(c) $L_{2,3}VV$ オージェピーク強度
 $L_{2,3}VV$ ピークのAおよびBは、図3-14参照。

7.3 SiCl₄およびCCl₄におけるSi-およびCl1s 共鳴励起

図 7-3 は、多層吸着 SiCl₄ における Si1s 吸収端近傍で測定した XANES スペクトルと脱離スペクトルである [3-5]。脱離量は XANES スペクトル同様のプロファイルを示すので、Knotek-Feibelman 機構によるものとして理解される。一方、Cl1s 吸収端における結果は、図 7-4 に示す通り全く異なる。Cl-脱離は、ほぼ $\sigma^*(8a_1)$ のみで起こる。また、分子イオン SiCl₄⁺ の脱離量は形状共鳴 C で増大する。図 7-5(a),(b) に、Cl1s 励起に伴ういくつかのオージェピーク強度を $h\nu$ に対しプロットした。Cl1s 励起状態は大部分が $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移により緩和されるので、この遷移が脱離に最も大きく寄与する。励起状態 A(8a₁)、B(9t₂) はほぼ 100% スペクテータ・オージェ遷移により、C は主にノーマル・オージェ遷移により緩和される。

これらより、実験結果は次のように解釈される。分子軌道計算により、反結合性分子軌道 A($\sigma^*(8a_1)$) の主たる構成成分は、Si3s(47%) および Cl3p(45%) である。B($\sigma(9t_2)$) も反結合性であり、主な構成成分は、Si3p(53%)、Cl3p(25%) および Si4d(20%) である [6]。1s 電子はこれらの軌道の Cl3p 成分に遷移するが、部分的には Si 原子軌道との混成により非局在化する。分子軌道中 Cl3p 成分は、A($\sigma^*(8a_1)$) におけるほうが多い。従って、励起電子が局在化する確率は B($\sigma(9t_2)$) 遷移と比較して相対的に大きく、分子解裂が起こりやすい。分子イオン SiCl₄⁺ の脱離量が少ない理由は、CS₂ の場合同様、正孔が緩和されるか表面に束縛されるためと推測される。

同一構造を有する CCl₄ での結果を図 7-6 に示す。図 7-6(a) における 3 のエネルギー位置の吸収ピークは、Cl1s から Cl3p($\sigma^*(7a_1)$) への遷移である [7-9]。 $h\nu \sim 2832$ eV のピークは 5s* 等からなる形状共鳴である。図 7-6(b),(c) から、Cl⁺ は $\sigma^*(7a_1)$ 励起で脱離量が增大するが、CCl₄⁺ は XANES スペクトルに近いスペクトルを示す。Cl- $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェスペクトルから、 $\sigma^*(C-Cl)$ においてはスペクテータ・オージェ遷移のみが、またそれ以上の $h\nu$ ではノーマル・オージェ遷移が優勢であることを観測した。従って、Cl⁺ 脱離量の増大はスペクテータ電子の局在による。分子イオン CCl₄⁺ の脱離量が増大を示さないのは、正孔が緩和されるか表面に束縛されるためと推測される。

PCl₃ および (CH₃S)₂ においても同様の実験を行い、脱離イオン収量が特定共鳴励起で増大することを観測した。これら共鳴励起でスペクテータ・オージェ遷移が起こることを確認したので、スペクテータ電子の局在により分子解離が起こったと解釈される。

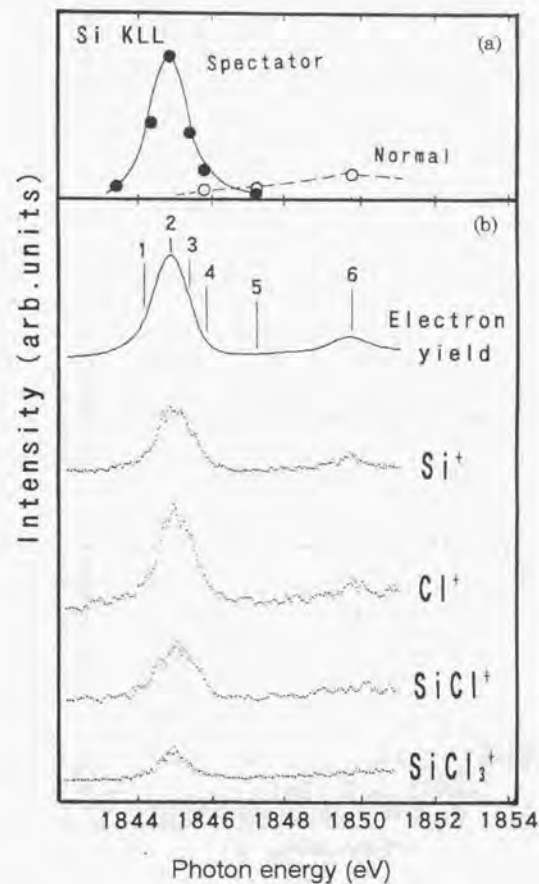


図 7-3 SiCl₄ における Si1s 吸収端での、(a) $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェピーク強度、(b) XANES および脱離イオンスペクトル

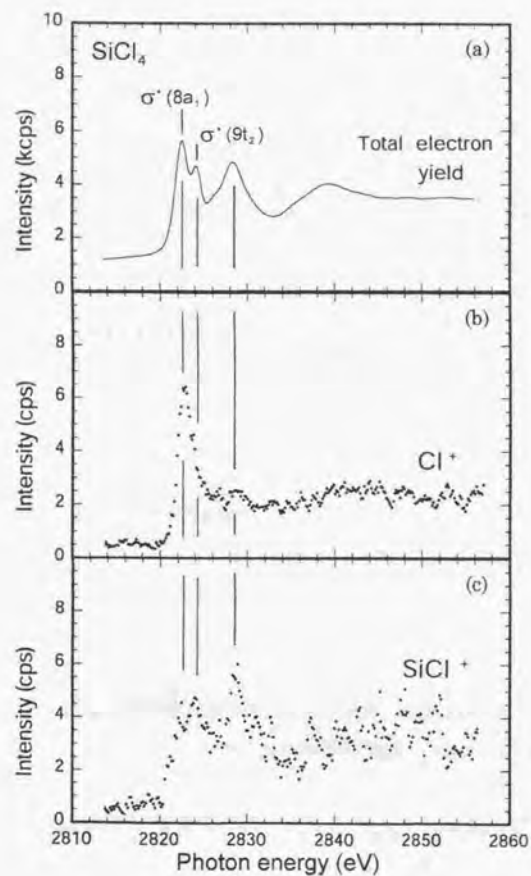


図 7-4 SiCl_4 における $\text{Cl}1s$ 吸収端での、(a)XANES スペクトル、(b)脱離 Cl^+ イオンおよび(c)脱離 SiCl^+ イオンスペクトル

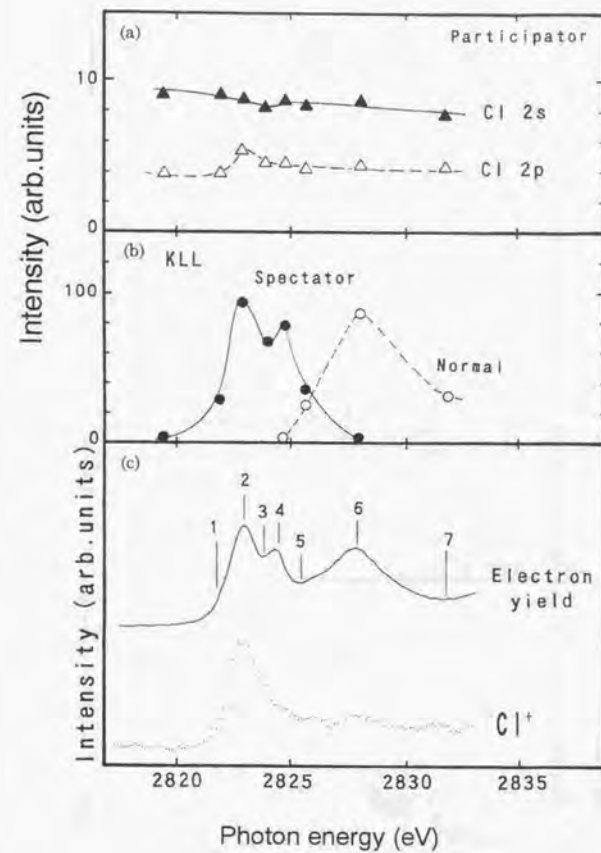


図 7-5 SiCl_4 における $\text{Cl}1s$ 吸収端での、(a)光電子ピーク強度、(b) $\text{Cl-KL}_{23}\text{L}_{23}$ オージェピーク強度、(c)XANES および脱離スペクトル

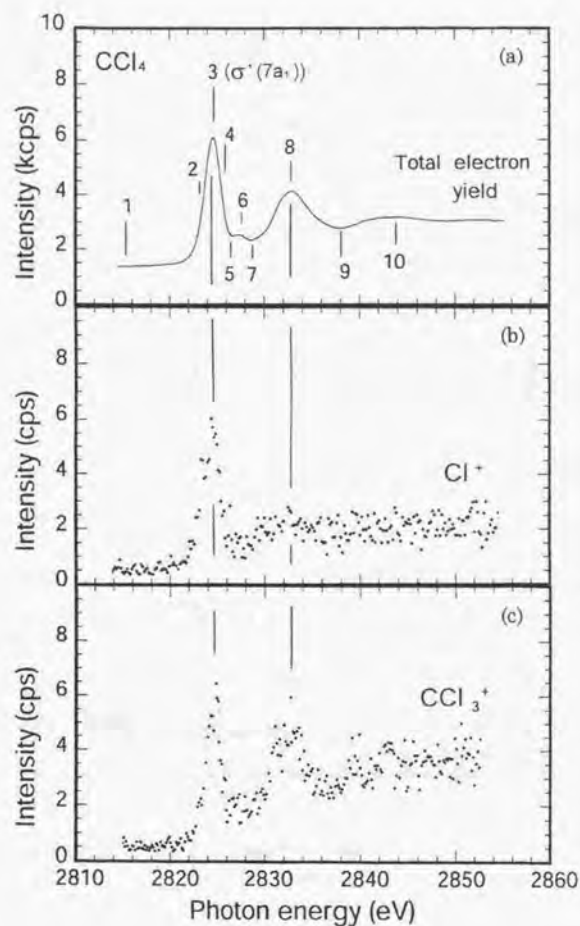


図 7-6 CCl_4 における $\text{Cl}1s$ 吸収端での、(a)XANES スペクトル、(b)脱離 Cl^+ および (c)脱離 CCl_3^+ イオンスペクトル

7.4 まとめ

低温吸着 CS_2 , SiCl_4 および CCl_4 における Si 、 S および $\text{Cl}1s$ 励起に伴う脱離粒子測定を行った。以下の現象を見出し、スペクテータ・オージェ遷移との関連で解釈した。

- (1) CS_2 では、脱離イオンがほぼ σ^* 励起のみで観測される。これは、Knotek-Feibelman(KF)機構のみでは説明できない。オージェスペクトル測定および結合軌道の性質から、スペクテータ電子が結合性の強い σ 軌道を弱めるためと理解した。
- (2) SiCl_4 の $\text{Si}1s$ 共鳴励起では脱離イオンスペクトルは XANES スペクトルと同様であり、KF 機構によって説明できる。一方、 $\text{Cl}1s$ 共鳴励起では両者は異なる。分子軌道に含まれる原子軌道成分比とスペクテータ電子の局在から、実験データを解釈した。
- (3) CCl_4 では、脱離量が $\sigma^*(\text{C}-\text{Cl})$ 共鳴励起で増大する。これもスペクテータ電子の局在との関連で実験データを解釈した。

参考文献

1. M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Surf. Sci.* 90, 78 (1979).
2. R. C. C. Perera and R. E. LaVilla, *J. Chem. Phys.* 81, 3375 (1984).
3. S. Boduer, I. Nenner and P. Mille, *Phys. Rev. A* 34, 2986 (1986).
4. J. Hormes, R. Chauvistre, U. Kuetgens, U. Fischer and I. Ruppert, *J. Phys. Colloq.* C9, 1113 (1987).
5. A. D. Cicco, S. Stizza, A. Filipponi, F. Boscherini and S. Mobilio, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 25, 2309 (1992).
6. H. Ishikawa, K. Fujima, H. Adachi, E. Miyauchi and T. Fujii, *J. Chem. Phys.* 94, 6740 (1991).
7. F. M. Lytle, R. B. Greigor, G. H. Via, J. M. Brown and G. Meitzner, *J. Phys. (Paris)* 47, 149 (1986).
8. W. Zhang, T. Ibuki and C. E. Brion, *Chem. Phys.* 160, 435 (1992).
9. J. A. Tossel and J. W. Javenport, *J. Phys. Chem.* 80, 813 (1984).

第8章 結語

本研究では、固体化合物および低温吸着系における深い内殻軌道の共鳴励起に伴うオージェ遷移およびイオン脱離を観測し、以下のことを明らかにした。

- (1) 絶縁体および低温多層吸着分子における Si-, P-, S-, Cl1s(*K*)軌道励起、あるいは 4d 金属の 2p_{3/2} (*L_{2,3}*)軌道の共鳴励起では、励起状態の 90%以上が、スペクテータ・オージェ遷移により緩和される。導電体および低温単層吸着分子では、ノーマル・オージェ遷移により大部分の励起状態が緩和される。いずれの場合も、最大強度を示すのは *KL_{2,3}L_{2,3}* または *L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}* 遷移である。
- (2) 4d 遷移金属における 2p_{3/2} 吸収端では、3d_{5/2}/3d_{3/2} 光電子ピークの強度比が逆転する。これは、直接イオン化と共鳴との干渉効果であると考えられる。
- (3) Si-, P-, S-および Cl1s 励起では吸収端近傍で 2 本の *L_{2,3}VV* オージェピークが観測される。ともに 1s 励起状態からのカスケードオージェ遷移に起因するが、一本は 2p_{1/2,3/2} (*L_{2,3}*)軌道に 1 正孔を有する状態を起源とし、他の一本は 2 正孔を有する状態を起源とする。
- (4) 導電体および低温単層吸着分子における *KL_{2,3}L_{2,3}* または *L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}* 遷移では、ノーマル・オージェピークのみが観測される。これは励起電子が非局在化するためである。吸収最大の励起光エネルギー(*hν₀*)近傍で、ピークは励起光エネルギー(*hν*)に比例したエネルギー変化と半値幅の減少を示す。同様の現象は共鳴ラマン散乱(RRS)においてすでに観測されているが、オージェ遷移におけるものは本研究で初めて観測された。
- (5) 絶縁体および低温多層吸着分子における *KL_{2,3}L_{2,3}* または *L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}* 遷移では、*hν₀* 近傍でノーマル・オージェピークとスペクテータ・オージェピークが観測される。これは励起電子(スペクテータ電子)が局在化するためである。後者は、*hν₀* 近傍で *hν* に比例したエネルギー変化と半値幅の減少を示す。気体 Xe などにおける報告例は存在するものの、この現象の発現が系の電子状態によって左右されるという知見は、本研究において初めて得られた。
- (6) ZrN, SiCl₄ および Si(CH₃)₃Cl において、共鳴オージェスペクトルを測定し、非占軌道中の局在および非局在(遍歴)成分を決定した。ZrN においては、その超伝導性と軌道局在性の相関が示唆された。また Si(CH₃)₃Cl においては、同一非占軌道であって

も、原子軌道により局在性が異なることが分かった。また、 SiCl_4 における結果と比較し、 $-\text{CH}_3$ 基が分子軌道に非局在性を与えることが分かった。

- (7) 低温多層吸着系における Si 、 P 、 S -および $\text{Cl}1s$ 励起で脱離粒子測定を行い、脱離量の $h\nu$ 依存性が特定の励起状態のみで増大することを見出した。これを、非占軌道に局在するスペクテータ電子と非占軌道の反結合性との関連により解釈した。

(4)、(5)および(6)において得られた知見から、共鳴オージェスペクトル測定が、系の電子状態を議論するために有望な手段であることが導かれる。すなわちノーマル・オージェ遷移のみが観測される系では伝導電子が存在する、または非占軌道が非局在的(遍歴的)である。一方、スペクテータ・オージェピークが観測される系では伝導電子が不在あるいは少ない、または非占軌道が局在的である。このことを利用した応用研究は国内外で既に始められている。半導体デバイスに利用される SiO_2 薄膜/ Si 系では、ドーパントであるリンは界面近傍に析出することが知られている。このリンが SiO_2 中にあるか Si 中にあるかの知見は応用上重要である。Oshima らは共鳴オージェスペクトル測定により、この系でリンの存在する相を決定した [1]。P- $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 共鳴オージェ遷移を観測したところ、共鳴励起ではノーマル・オージェ遷移のみが観測された。また、リン酸ガラス中のリンの同じスペクトルではスペクテータ・オージェ遷移が観測される。さらに、 Si における $\text{Si-KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 遷移ではノーマル・オージェ遷移のみが観測されることは [2]、リンは主に Si 相中に存在することを示唆する。析出したリンの $\text{P}1s$ 結合エネルギーがリン酸ガラス中のそれとほぼ同じであることもこれを支持する。半導体超格子に対する同様の分析は Weightman らによっても報告されている [3]。

スペクテータ・オージェ遷移が観測される系でのノーマル・オージェピークとスペクテータ・オージェピークの強度は、非占軌道あるいは伝導帯における非局在(遍歴)成分と局在成分の密度分布を表す。従って、本測定から非占軌道の局在性の指標が得られる。固体におけるこれら軌道あるいはバンドの局在性は磁性や伝導と密接に関連しており、本測定はこの情報を与える一つの有力なプローブとなりうる。第 6 章では 2 種の系について測定例を示したが、今後の発展として、電子局在が物性を支配する強相関電子系物質でのフェルミ準位近傍の非占軌道の局在性と物性、例えば磁気秩序転移温度あるいは超伝導転移温度の関係を実験的に求めることが考えられる。本測定に適するものとしては、ウラン化合物が挙げられる。強相関電子系としては他に、酸化物高温超伝導体を始めとする $3d$

遷移金属酸化物、希土類($4f$)化合物およびアクチノイド($5f$)化合物が存在する。 $3d$ 金属では物性は $3d$ 電子が担っており、この系の共鳴励起は $2p$ 内殻から $3d^*$ へのものしか存在しない。引き続きオージェ遷移には価電子帯 $3d$ 軌道が関与するため、スペクトルが複雑となると予想され、本測定には適さない。希土類イオンでは $4f$ 軌道が物性を担っているが、 $4f$ 電子は十分内殻に局在しているため測定自体の意味が薄い。

ウラン化合物の中でも UPt_3 、 UPd_2Al_3 や UBe_{13} 等は重い電子や磁性と超伝導の共存といった特異な現象を示す。これらは従来のバンド理論からの予測を超えたものであり、さまざまな実験が発現機構の解明のため行われている [4]。フェルミ準位を構成する $\text{U}5f$ 軌道は、比較的遍歴的な $3d$ 軌道と局在した $4f$ 軌道の中間の性質を有しており、上述の現象はこの両者の競合によると考えられている。従って、 $\text{U}5f$ 軌道内の局在成分と遍歴成分の比を求めれば発現機構解明の有力な手がかりとなると期待される。この情報を実験的に得る手段はこれまで存在しなかった。本研究で使用したビームライン BL-27A では、結合エネルギー 3500eV のウラン $3d$ 軌道電子を $5f$ 非占軌道へ共鳴励起できる。このときの主たる脱励起過程は $\text{U-M}_{4,5}\text{N}_{6,7}\text{N}_{6,7}$ オージェ遷移である [5]。本遷移では内殻に局在した電子のみが関与するため、第 4-6 章で示したオージェスペクトル同様、そのプロファイルは単純であり、オージェピークの面積プロットが精度良く行える。すなわち、フェルミ準位を構成する $\text{U}5f$ 軌道の遍歴性と局在性の比が実験的に求まる。

このような物質では、構成元素の置換で $\text{U}5f$ 軌道間の重なり積分を変化させて局在性をコントロールし、物性と局在の相関を引き出す実験が良く行われる。共鳴オージェスペクトル測定は、このように系統的にパラメータ制御が行われる系に特に有効と考えられる。局在性や遍歴性は相対的な量であるから、一物質のみの測定によって、その情報を絶対的な磁気秩序・超伝導転移温度や磁気モーメントの値に結び付けることは困難と考えられるからである。すなわち、パラメータ制御で起こるこれら物理量の相対変化を観測することで、局在性と物性の相関が引き出せると期待される。元素置換では軌道局在性を変化させるだけでなく結晶場分裂などの変化も引き起し、これによっても磁性や伝導特性が変化する。このため、 $\text{U}5f$ 軌道の電子構造のどの要素が変化したかを本測定で直接観測し、物性変化と対応させることで、その発現機構解明への一つの手がかりを与えると期待される。

参考文献

1. H. Oshima, Y. Yoshimura, K. Ono, H. Fujioka, Y. Sato, Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88-91, 603 (1998).
2. Y. Baba, T. A. Sasaki and H. Yamamoto, Phys. Rev. B49, 709 (1994).
3. P. Weightman et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1998), in press.
4. H. Tou et al, Phys. Rev. Lett. 80, 3129 (1998).; K. Hasselbach et al, Phys. Rev. Lett. 63, 93 (1989).; L. M. Sandratskii et al, Phys. Rev. B50, 15834 (1994).
5. T. A. Sasaki, K. Yoshii, Y. Baba and T. Uozumi, Photon Factory Activity Report 1996, 427, (1997).

付録

内殻軌道の結合エネルギー

下表の破線部分は、BL-27A で共鳴励起可能な内殻軌道である。

安盛, 染野 (編), “表面分析” (講談社, 1976)。

	1s _{1/2} K	2s _{1/2} L ₁	2p _{1/2} L ₂	2p _{3/2} L ₃	3s _{1/2} M ₁	3p _{1/2} M ₂	3p _{3/2} M ₃	3d _{3/2} M ₄	3d _{5/2} M ₅	4s _{1/2} N ₁	4p _{1/2} N ₂	4p _{3/2} N ₃	4d _{3/2} N ₄	4d _{5/2} N ₅	4f _{7/2} N ₆	4f _{5/2} N ₇
1 H	14															
2 He	25															
3 Li	55															
4 Be	111															
5 B	188 ¹			5												
6 C	284 ¹			7												
7 N	399 ^{1*}			9												
8 O	532 ¹	24 ¹	7													
9 F	686 ¹	31	9													
10 Ne	867	45	18													
11 Na	1 072 ¹	63 ¹	31		1											
12 Mg	1 305 ¹	89 ¹	52		2											
13 Al	1 560 ¹	118 ¹	74	73	1											
14 Si	1 839 ¹	149 ¹	100	99	8	3										
15 P	2 149 ¹	183 ¹	126	125	16	10										
16 S	2 472 ^{1*}	229 ¹	165	164	16	8										
17 Cl	2 823 ^{1*}	270 ¹	202	200	18	7										
18 Ar	3 203	320 ¹	247	245	25	12										
19 K	3 608 ¹	377 ¹	297	294	34	18										
20 Ca	4 038 ^{1*}	438 ¹	350	347	44	26		3								
21 Sc	4 493 ^{1*}	500 ¹	407	402	54	32		7								
22 Ti	4 965 ^{1*}	564 ¹	461	455	59	34		3								
23 V	5 465 ^{1*}	628 ¹	520	513	66	38		2								
24 Cr	5 939 ^{1*}	695 ¹	584	575	74	43		2								
25 Mn	6 539 ^{1*}	769 ¹	652	641	84	49		4								
26 Fe	7 114 ^{1*}	846 ¹	723	710	95	56		6								
27 Co	7 709 ^{1*}	926 ¹	794	779	101	60		3								
28 Ni	8 333 ^{1*}	1 008 ¹	872	855	112	68		4								
29 Cu	8 979 ^{1*}	1 096 ¹	951	931	120	74		2								
30 Zn	9 659 ^{1*}	1 194	1 044	1 021	137	87		9								
31 Ga	10 367 ^{1*}	1 298	1 143	1 116	158	107	103	18								1
32 Ge	11 104 ^{1*}	1 413 ^{1*}	1 249	1 217	181	129	122	29								3
33 As	11 867 ^{1*}	1 527	1 359	1 323	204	147	141	41								3
34 Se	12 659 ^{1*}	1 654	1 476	1 436	232	168	162	57								6
35 Br	13 474	1 782 ¹	1 596 ¹	1 550 ¹	257	189	182	70	69	27						5
36 Kr	14 326	1 921	1 727	1 675	289 ^{1*}	223	214	89								11
37 Rb	15 200	2 065 ¹	1 864 ^{1*}	1 805 ^{1*}	322	248	239	112	111	30	15					14
38 Sr	16 105	2 216 ^{1*}	2 007 ^{1*}	1 940 ^{1*}	358	280	269	135	133	38		20				
39 Y	17 039	2 373 ^{1*}	2 155 ^{1*}	2 080 ^{1*}	395	313	301	160	158	46		26				1
40 Zr	17 998	2 532 ^{1*}	2 307 ^{1*}	2 223 ^{1*}	431	345	331	183	180	52		29				3
41 Nb	18 986	2 698 ^{1*}	2 465 ^{1*}	2 371 ^{1*}	469	379	363	206	205	58		34				4
42 Mo	20 000	2 866 ^{1*}	2 625 ^{1*}	2 520 ^{1*}	505	410	393	230	227	62		35				2
43 Tc	21 044	3 043 ^{1*}	2 793 ^{1*}	2 677 ^{1*}	544 ^{1*}	445	425	257	253	68 ^{1*}		39				2*
44 Ru	22 117	3 224 ^{1*}	2 967 ^{1*}	2 839 ^{1*}	585	483	461	284	279	75		43				2
45 Rh	23 220	3 412 ^{1*}	3 145 ^{1*}	3 004 ^{1*}	627	521	498	312	307	81		48				3

1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	9th	10th	11th	12th	13th	14th	15th	16th	17th	18th	19th	20th	21st	22nd	23rd	24th	25th	26th	27th	28th	29th	30th	31st	32nd	33rd	34th	35th	36th	37th	38th	39th	40th	41st	42nd	43rd	44th	45th	46th	47th	48th	49th	50th	51st	52nd	53rd	54th	55th	56th	57th	58th	59th	60th	61st	62nd	63rd	64th	65th	66th	67th	68th	69th	70th	71st	72nd	73rd	74th	75th	76th	77th	78th	79th	80th	81st	82nd	83rd	84th	85th	86th	87th	88th	89th	90th	91st	92nd	93rd	94th	95th	96th	97th	98th	99th	100th	101st	102nd	103rd	104th	105th	106th	107th	108th	109th	110th	111st	112nd	113rd	114th	115th	116th	117th	118th	119th	120th	121st	122nd	123rd	124th	125th	126th	127th	128th	129th	130th	131st	132nd	133rd	134th	135th	136th	137th	138th	139th	140th	141st	142nd	143rd	144th	145th	146th	147th	148th	149th	150th	151st	152nd	153rd	154th	155th	156th	157th	158th	159th	160th	161st	162nd	163rd	164th	165th	166th	167th	168th	169th	170th	171st	172nd	173rd	174th	175th	176th	177th	178th	179th	180th	181st	182nd	183rd	184th	185th	186th	187th	188th	189th	190th	191st	192nd	193rd	194th	195th	196th	197th	198th	199th	200th	201st	202nd	203rd	204th	205th	206th	207th	208th	209th	210th	211st	212nd	213rd	214th	215th	216th	217th	218th	219th	220th	221st	222nd	223rd	224th	225th	226th	227th	228th	229th	230th	231st	232nd	233rd	234th	235th	236th	237th	238th	239th	240th	241st	242nd	243rd	244th	245th	246th	247th	248th	249th	250th	251st	252nd	253rd	254th	255th	256th	257th	258th	259th	260th	261st	262nd
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

[illegible]

謝辞

本研究を通じて、沢山の方々にお世話になりました。心より感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、東京大学理学部・小間篤教授にはご指導ご助言ならびに種々のご高配をいただきました。

本研究は日本原子力研究所（以下原研）先端基礎研究センターにおいて行われました。伊達宗行センター長には何かとご指導ご鞭撻していただきました。BL-27A ステーションを利用する際には原研大型放射光開発利用研究部（現放射光利用研究部）・大野英雄部長（現原研関西研究所所長）にご配慮いただきました。また、本論文をまとめる際には、原研放射光利用研究部・下村理部長に様々な点でご配慮していただきました。

本研究を進めるにあたり、原研基礎研究センター・放射光表面化学研究グループの方々には終始お世話になりました。特に、グループリーダー・佐々木貞吉主任研究員（現放射光利用研究部グループリーダー）には、研究を行う機会を与えていただきました。研究に関する助言をしていただくだけでなく、グループリーダーというお忙しい身でありながら実験に協力して下さいました。さらに、2回の海外国際会議に出席する機会を与えていただき、多くの研究者の方々と知り合うことができました。

同グループ・馬場祐治主任研究員（現放射光利用研究部グループリーダー）および山本博之研究員（現物質科学研究部）にも、研究の初期からご協力いただきました。研究に関するアドバイス、実験ステーションの保守・管理や測定データに関する議論など様々な点で助けていただきました。同グループ・寺岡有殿研究員（現放射光利用研究部）および魚住孝幸博士研究員（現大阪府立大）、大阪大学基礎工学部・中谷健さん（現原研放射光利用研究部）には、主に、実験ステーションの保守・管理や実験のサポートに関しご協力いただきました。

実験を行った、高エネ研フotonファクトリーのスタッフの方々には様々な場面でご指導ご鞭撻をいただきました。特に、小林克己助教授および宇佐美徳子助手には、BL-27A ビームラインの立ちあげ、保守・管理に関し大変お世話になりました。

最後になりましたが、原研放射光利用研究部・本橋治彦研究員、小西啓之副主任研究員および横谷明徳研究員の方々には、BL-27A ビームラインの立ちあげに関し多大なご尽力を提供していただきました。その保守・管理の際にも何かとご協力いただきました。

