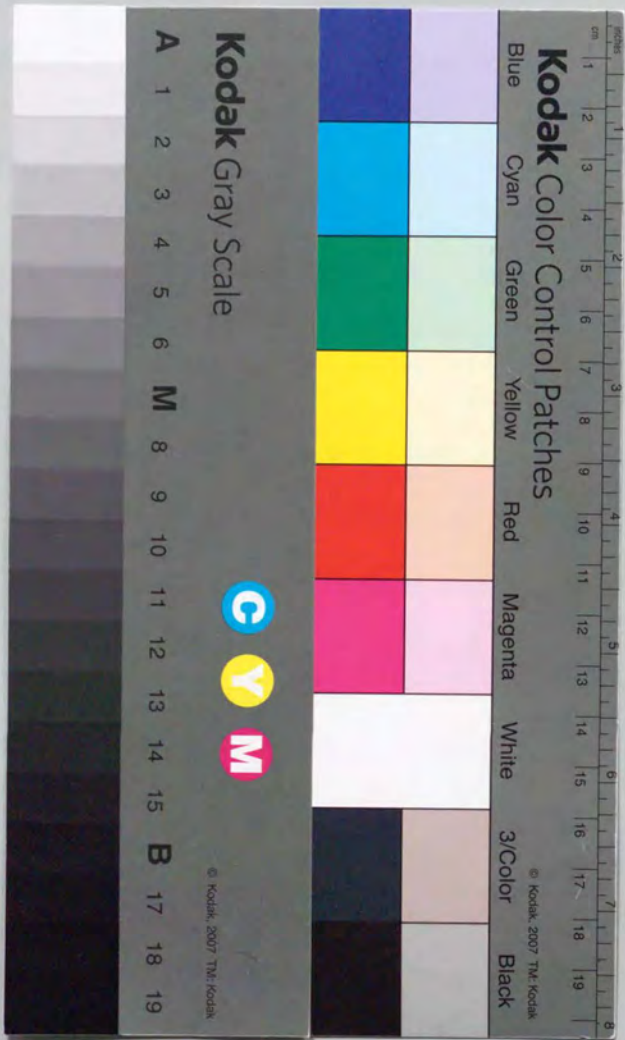


半導体の内殻励起子と  
軟X線蛍光・ラマン散乱

安居院 あかね



①

学位論文

半導体の内殻励起子と軟 X 線蛍光・ラマン散乱

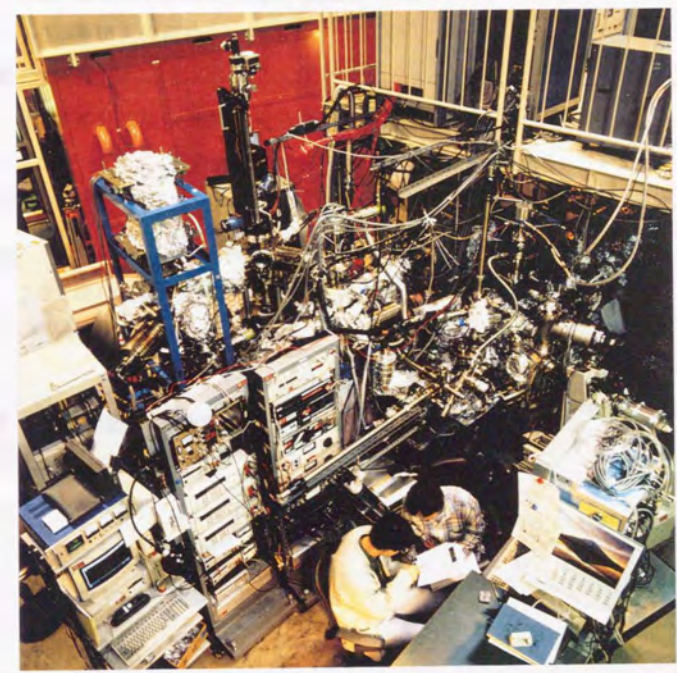


1996 年 3 月

東京大学大学院工学系研究科

物理工学専攻

安居院あかね



Photograph of the soft X-ray measurement system at PF-BL-19B



## 目次

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第1章 序論.....                | 1   |
| 1-1 緒言                     | 1   |
| 1-2 放射光を利用した軟X線発光          | 11  |
| 1-3 本研究の目的                 | 17  |
| 第2章 実験装置.....              | 19  |
| 2-1 高分解能軟X線発光分光器の製作        | 19  |
| 2-1-1 設計思想とローランド条件         | 19  |
| 2-1-2 検知器                  | 25  |
| 2-1-3 高分解能軟X線発光分光器         | 29  |
| 2-2 励起光源                   | 40  |
| 2-2-1 放射光                  | 40  |
| 2-2-2 ビームライン分光器            | 41  |
| 第3章 内殻励起子と軟X線蛍光・ラマン散乱..... | 46  |
| 3-1 シリコン (Si)              | 46  |
| 3-1-1 はじめに                 | 46  |
| 3-1-2 実験                   | 47  |
| 3-1-3 結果と考察                | 48  |
| 3-1-4 まとめ                  | 55  |
| 3-2 閃鋇重鉛型窒化硼素 (cBN)        | 68  |
| 3-2-1 はじめに                 | 68  |
| 3-2-2 実験                   | 69  |
| 3-2-3 結果と考察                | 69  |
| 3-2-4 まとめ                  | 79  |
| 3-3 燐化硼素 (BP)              | 101 |
| 3-3-1 はじめに                 | 101 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 3-3-2 実験                 | 102 |
| 3-3-3 結果と考察              | 102 |
| 3-3-4 まとめ                | 105 |
| 3-4 黒燐 (blackP)          | 114 |
| 3-4-1 はじめに               | 114 |
| 3-4-2 実験                 | 114 |
| 3-4-3 結果と考察              | 115 |
| 3-4-4 まとめ                | 119 |
| 第4章 界面の内殻励起子.....        | 128 |
| 4-1 GaAs-AlAs-GaAs ヘテロ薄膜 | 128 |
| 4-1-1 はじめに               | 128 |
| 4-1-2 実験                 | 129 |
| 4-1-3 結果と考察              | 129 |
| 4-1-4 まとめ                | 132 |
| 第5章 結語.....              | 142 |
| 謝辞.....                  | 144 |
| 参考文献及び引用文献.....          | 145 |
| 発表論文                     | 152 |
| 本研究に直接関係ある発表論文           | 152 |
| その他の発表論文                 | 153 |

## 第1章 序論

軟X線発光分光は強力な電子線管やX線管を用いて、古くから行われてきた。しかし近年、放射光を利用することによって、軟X線領域にラマン散乱が観測され、新しい局面を迎えはじめている。その背景を高エネルギー領域の分光という立場で述べる。

ここで、軟X線のエネルギー領域とは数10 eVから1 keV程度のエネルギーを持った光を指している。軟X線は電子との相関が最も強く電子物性の研究において重要な光である。しかし、高分解能の分光が技術的に難しく、これまで、ほとんど研究がなされてこなかったエネルギー領域である。

### 1-1 緒言

高エネルギーの光や粒子線が物質に照射されると、物質からイオン・分子、光電子、光が放出される。物質の電子状態を研究する方法として、この現象を利用したイオン分光法、光分光法、電子分光法などがある<sup>1-4)</sup>。これらの分光法は量子力学の誕生のころから存在し、大変長い歴史がある。本節では主にこれまでに多くの研究が行われてきている光分光と電子分光について概略を述べる。

#### 発光分光

入射線によって内殻電子が励起され、そこに上の準位から電子が遷移するとき光が放出される。それを分光して得られるのがX線放出スペクトルである。Figure 1-1-1に図示されるように、そのとき放出される光のエネルギーは遷移する状態間のエネルギー差になる。本研究で用いた軟X線のエネルギー領域では、遷移は電気双極子近似でよく説明されることが一般に知られている。

強力な X 線や電子線を用いて深い内殻電子を励起し、浅い内殻電子が遷移する際に放出される X 線を分光するのが蛍光 X 線分光分析である。蛍光 X 線スペクトルに現れるケミカルシフト等を利用すると、バルク状態の化学結合の様子を調べることができる。これは、それほど高い分解能を必要としないので、手軽にできる実験方法である。工業化学分析法のひとつとして蛍光 X 線分光法は大きな比重を占めている。

一方、価電子帯からの遷移による発光スペクトルは内殻準位にはほとんど分散がないため、価電子帯の部分状態密度を反映する。発光実験においては角運動量  $l$  の変化量は  $l \rightarrow l \pm 1$  という選択則に従うため、価電子帯の部分状態密度を知ることになる。価電子帯の部分状態密度を研究するためには、高い分解能が必要といわれている。そのため、エネルギーの低い軟 X 線領域で高分解能の発光分光を行うことが重要となってくる。

### 吸収と励起子

励起光のエネルギーが内殻電子を連続状態に励起するのに必要なエネルギー程度であると内殻吸収が起こる。内殻準位にエネルギー分散がほとんどないために、内殻吸収スペクトルは伝導帯の状態密度を反映する。一般に吸収スペクトルの測定は、実験が難しい。このためこれに代わり、内殻電子の励起によって起きた電子の欠落を外部から補うために流れる電荷を測定する全電子収量や、内殻正孔の崩壊の際に放出される光の総量を測定する全発光収量の測定を行うことが多い。(ただし、絶縁帯などでは電流が流れず帯電(チャージアップ)してしまうので全電子収量法は使えない。) 両スペクトルは吸収スペクトルに等しいスペクトル形状を得られることが経験的に知られている。

一方、絶縁体(半導体)の場合バンドギャップより大きいエネルギーの光が入射されると、価電子帯から伝導帯へバンド間遷移が起こり、光が吸収される。電子の遷移はほとんど同じ波数ベクトルのところで起こる。励起された電子と結晶中にできた正孔は束縛され励起子をつくる。この構造は絶縁体や半導体の吸

収端近傍のスペクトルに顕著に現れる<sup>5)</sup>。

内殻励起子については、これまでダイヤモンド、Si、BN、GaAs などの比較的浅い内殻について、実験や理論によって研究がなされている。例として Fig. 1-1-2 に Morar 等<sup>6)</sup>によるダイヤモンド C1s 吸収スペクトルを示した。C1s 吸収端に顕著に内殻励起子が現れている。ダイヤモンドの場合、内殻励起子の結合エネルギーは 0.18 eV である。Carson 等<sup>7)</sup>が Si や BN について内殻励起子の有効質量と結合エネルギーの関係をプロットしたのが Fig. 1-1-3 である。内殻は固体内をほとんど移動しないと思われている。それにもかかわらずこれらの半導体の内殻励起子はワニア励起子に基づく有効質量近似でよく説明されている。一方、LiF、Cs 化合物のようなアルカリハライドについては、光電子分光によって励起子の崩壊過程がよく調べられている<sup>8-11)</sup>。また、KX、RbX (X=F、Cl、Br、I) については複数の鋭い吸収構造が観測されている。これらの構造は配位子場理論によって結晶場とスピン軌道相互作用を取り入れた計算によって定性的に解釈されている。これらの内殻励起子はフレンケルタイプとして解釈されている。

ほとんどの物質において吸収端付近に内殻励起子の構造が観測されているが、そのスペクトル形状はほとんど分かっていない。また、励起子のエネルギー移動に関する実験はほとんど行われていない。励起子の崩壊過程についても先に述べたような一部の物質で、光電子分光や蛍光実験によって調べられているだけである。

### 光電子分光

さらに、物質から光电効果によって放出される光電子のエネルギーを分析して得られるのが光電子スペクトルである。そのエネルギーは放出された電子の物質内での結合エネルギーに関する情報を与える。X 線管(MgK<sub>α</sub>線や AlK<sub>α</sub>線といった特性 X 線を使う)を励起源に用いる光電子分光は XPS と呼ばれている。一般に内殻電子の放出は比較的強度が強く実験が容易である。内殻電子の結合エネルギーの情報を利用して、古くから物質の元素分析に利用されている。価

電子帯からの電子の放出の場合そのスペクトルには全状態密度が反映される。しかし、X線励起のような場合価電子の散乱断面積は小さいので、価電子帯の測定にはあまり向かない。価電子帯を観測するには散乱断面積を稼ぐために励起エネルギーを低いことが望まれる。このためエネルギーの低い希ガス放電管(HelI, II線を使う)を励起源としてUPSと呼ばれる光電子分光を行う。

Figure 1-2-2に上記の、光電子分光、軟X線発光分光、全光電子収量、全発光収量スペクトルに、物質の状態密度が反映される様子を模式的に図示した。

### オージェ過程と発光過程

内殻電子が励起されてできた正孔が価電子帯の電子が光を放出して遷移することによって崩壊するのが発光過程である。これに対し、正孔が上の準位からの電子の遷移で崩壊し、クーロン相互作用で他の電子(オージェ電子)を放出するのがオージェ過程である。オージェ過程は無輻射遷移なので光は放出されない。光電子スペクトルにはオージェ電子による構造も同時に観測される。オージェ過程と発光過程は互いに相補的な崩壊過程である。この様子をFig. 1-1-5に模式的に図示した。Figure 1-1-6(a)1s正孔(b)2p<sub>3/2</sub>正孔、1/Γ<sub>A</sub>、1/Γ<sub>R</sub>がそれぞれオージェ過程と発光過程の起こり易さ)に示されるように、オージェ過程の方が起こり易いと発光過程は弱くなり、発光過程の方が起こり易いとオージェ過程は弱くなる。

オージェ過程や発光過程とフォノンとの関係はこれまであまり議論されてきていない。ひとつには、軟X線領域でフォノンを検知できるほどの高分解能の実験が行うことができなかつたという技術的な問題があった。またこれとは別に、内殻のライフタイムは通常10<sup>-15</sup> secほどであり、フォノンのライフタイムよりも速いので、格子による緩和が起こる前に、オージェ過程や発光過程によって内殻正孔が崩壊してしまふと言われている。このため、軟X線領域の分光ではフォノンはあまり寄与していないと言われてきた。しかし、価電子帯励起子の場合には格子の緩和過程が極めて重要であることが知られている。軟X線領

域でも、フォノンを検知できるような実験を行えば、フォノンとオージェ過程や発光過程の関係を明らかにできるはずである。

### 多体効果

前述したように発光スペクトルは部分状態密度を、光電子スペクトルは全状態密度を反映する。バンド計算などから得られた状態密度とそれらを比較すると、モデルの計算の正しさなどを検討できる。しかし、スペクトルにはいろいろな相互作用の効果が現れ、そう単純ではない場合が多い。原子間の軌道混成や電荷移動、またプラズモンなどの素励起による構造などがスペクトルの解釈を複雑にする。また、スペクトルには、二次電子によるバックグラウンドや、内殻のライフタイムブロードニングにより幅が広がったり、電子散乱の効果によって尾を引いたりする現象が現れる。スペクトルに現れる構造の起源を考えるためには物質内の多体効果を考えに入れる必要がある。光電子分光ではこの様な効果はサテライトとして現れることもある。

### 放射光と高エネルギー分光

放射光が出現して以来、光電子分光は強度が強く検知が容易だったので飛躍的に発展した。真空技術の進歩もこれを加速させた。一方、軟X線発光実験は、発光強度が極めて弱く実験の技術的難しさから、ごく最近第三世代の光源が出現するまで、ほとんど発展しなかつた。発光実験については、次節で詳しく述べる。

以後、文章中、軟X線発光スペクトルはSXES(Soft X-ray Emission Spectrum)、全発光収量はTPY(Total Photon Yield)と略した。また、比較のために示した光電子スペクトルはPES(PhotoElectron emission Spectrum)、また、X線管を用いて励

起した場合は XPS (X-ray Photoelectron Spectrum)、He ガス放電管を用いて励起した場合は UPS(Ultra-violet Photoelectron Spectrum)と略した。全光電子収量は TEY (Total Electron Yield)と略した。

また 1s 内殻を励起した場合の発光スペクトルを 1s-SXES、2p 内殻を励起した場合を 2p-SXES のように表すことにする。それらは化学分析の分野では Fig. 1-1-1 のように  $K_{\alpha}$ 、 $L_{\alpha}$  発光といわれているがあまりなじみがない用語だったので本論文では用いなかった。

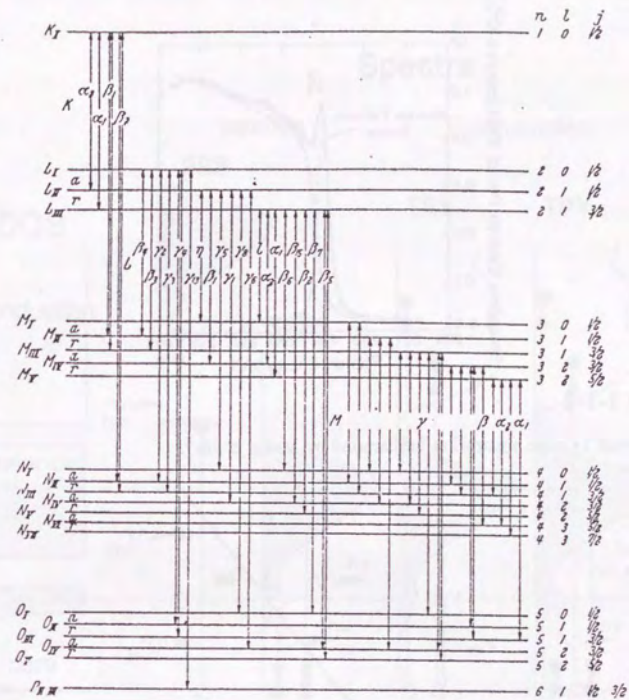


Figure 1-1-1  
X-ray diagram for the complete energy level system <sup>2)</sup>.



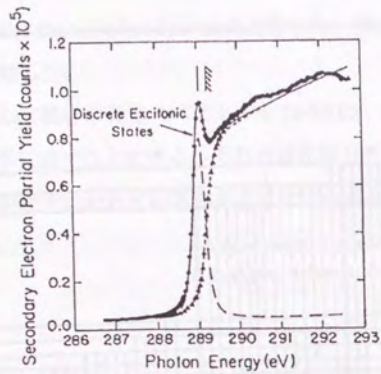


Figure 1-1-2  
The carbon 1s edge absorption in diamond by Morar *et al.* <sup>6)</sup>.

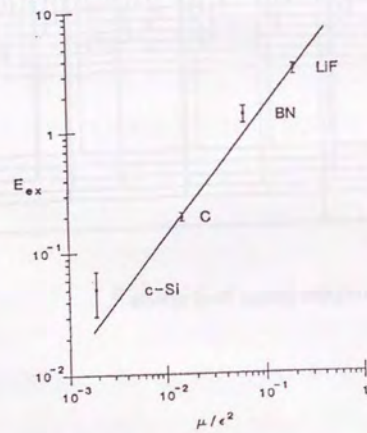


Figure 1-1-3  
Plot of  $E_{ex}$  vs.  $\mu/\epsilon^2$  for four samples by Corson *et al.* <sup>7)</sup>. Slope is approximately 1 and intercept gives an average effective atomic Rydberg constant of 16 eV.  
 $E_{ex}$ : exciton binding energy,  $\mu$ : effective mass, and  $\epsilon$ : dielectric constant.

## Spectra

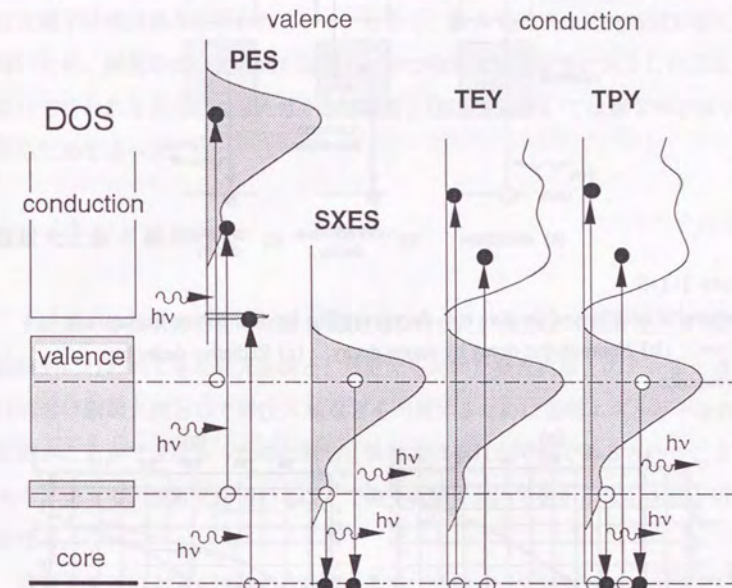


Figure 1-2-2  
Schematic diagram of the relation between density of state and each spectrum.  
**PES**: PhotoElectron Spectrum, **SXES**: Soft X-ray Emission Spectrum,  
**TEY**: Total Electron Yield, and **TPY**: Total Photon Yield.  
○: hole, ●: electron, and **hv**: (Soft) X-ray.

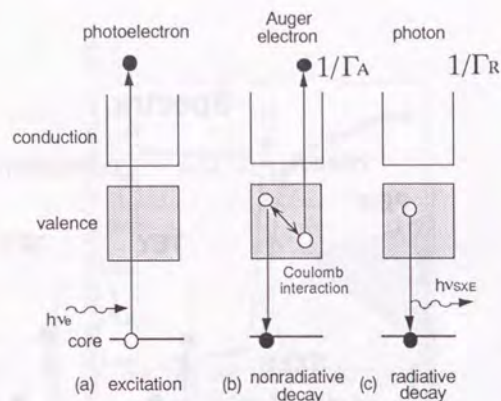


Figure 1-1-5 Schematic illustrations of the core hole decay. (a) The incident photon excites core electron. (b) Nonradiative decay by Auger decay. (c) Radiative decay by fluorescence.

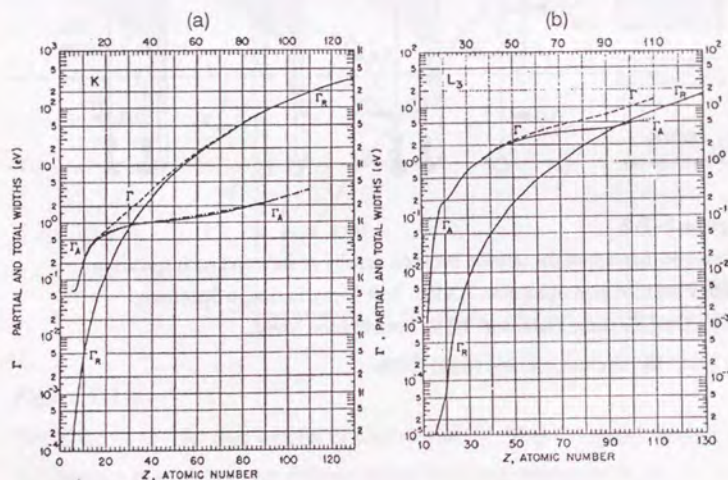


Figure 1-1-6 Theoretical transition rate, expressed as partial level widths<sup>12)</sup>.  $\Gamma_A$  = Auger width,  $\Gamma_R$  = radiative width, and  $\Gamma$  = total width. (a) for 1s shell. (b) for  $2p_{3/2}$  shell.

## 1-2 放射光を利用した軟 X 線発光

先にも述べたように、物質の電子状態を研究する方法として放射光を利用した光電子分光は盛んに行われている。しかし、軟 X 線発光は発光強度が著しく弱いため、輝度の高い放射光が出現し、かつ微弱光検知技術の向上した近年になって行われるようになったばかりである。(放射光については第 2 章の後半であらためて述べる。)

### 放射光と軟 X 線発光

本研究では放射光を用いた軟 X 線発光を行った。強力な X 線管などを用いて伝統的に行われてきた発光実験と、放射光を用いた発光実験との、一番の違いは前者は励起光源として特性 X 線などを利用するために励起エネルギーを任意に選ぶことができなかったのに対し、後者ではそれが可能であるということである。よって、放射光を用いることで発光実験において選択励起の実験が可能となる。

放射光を用いた発光実験の先駆者として、スウェーデンの Nordgren 等<sup>13-19)</sup>、U. S. A. の Ederer と Callcot 等<sup>20-29)</sup>のグループの仕事をあげることができる。彼らは励起源に電子銃を用いた発光実験を長い間行ってきており、その知識のもとに近年、放射光を用いた研究を進めている。そのなかで、シリコンやカーボン(ダイヤモンド、グラファイト)の  $Si2p$ <sup>24,25)</sup>や  $C1s$ <sup>13,17,22)</sup>の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を指摘した。Figure 1-2-1 に Ma 等のダイヤモンドの  $C1s$ -SXES の実験を示す<sup>13)</sup>。この実験から価電子帯のスペクトルの励起エネルギーによる変化は伝導帯の状態密度に関係していることが分かった。彼らは、ここでは励起された内殻電子と発光過程で生じた価電子帯正孔の間で運動量保存則を満たし、バンド構造を反映する共鳴散乱過程が起きていると説明した。

放射光の利用以前は、価電子帯の情報は蛍光実験で、また伝導帯の情報は吸収実験でと、独立に得られていた。軟 X 線領域でもバンド構造の運動量保存則

がスペクトルに影響を与えることがわかったのは、放射光を利用することで選択励起の実験をおこない、双方の実験を関連させることができるようになったからに他ならない。

彼らはさらに測定方法の技術開発にも努めている。吸着系<sup>14,16)</sup>の測定や偏光依存性<sup>18)</sup>の測定など幅広く勢力的に研究を進めている。

日本でも電子銃やX線管を用いた研究は長い歴史を持つ。しかし、放射光を利用した高分解能の軟X線発光分光を行ったのは本研究が初めてである。

### 軟X線発光の特徴

一般に軟X線発光<sup>12)</sup>は以下のような特徴を持つことが知られている。

- (1) 双極子遷移による選択則に従う。
- (2) 内殻正孔が局在しているため、特定イオンサイトで発光する。
- (3) 発光過程には蛍光と(ラマン)散乱過程がある。

価電子帯の光電子分光では全状態密度の情報しか得られない。発光分光では、放射光を利用することで内殻電子を選択的に励起することができる。(1)より部分状態密度について知ることができる。

また多元系化合物においては(2)より特定の元素の部分状態密度を知ることができる。特に本研究では硼素、窒素などの軽元素を含んだ化合物について構成元素別に実験を行った。これらは、価電子帯光電子分光では散乱断面積(イオン化率)が小さいために、工業的に重要な物質であるにもかかわらず電子状態についての研究が進んでいなかった。

### 平均自由行程

また、光電子分光は電子の平均自由行程がFig. 1-2-2に図示したように数十Åと短く<sup>4)</sup>、軟X線領域で表面状態について有力な実験を行えるという利点を持つ。反面、これが原因で測定の際に超高真空の技術と高度な表面処理とが必要

になりバルクに関する実験は容易ではない。一方、光の平均自由行程は光電子の平均自由行程より一桁から三桁程度大きい。よって発光分光では光電子分光より容易にバルクに関する情報を得ることができる。

特に、本研究テーマである半導体や絶縁体では、光電子分光のような電子を利用した実験方法では、試料表面でチャージアップが起り、精度の良い測定が困難である。発光実験では帯電の問題がないため、いろいろな試料を単結晶、粉末、薄膜など形状を問わず測定できる。これらの理由から、近年次々発見されている超伝導体を始めとした興味深い新しい物質の電子状態の研究において、発光実験が有力な手段となることが期待される。

### 蛍光と散乱

高輝度の放射光を用いたとき最も大きな特徴は(3)のラマン散乱の現象が生じることである。軟X線領域ではこれまでこのような現象があらわに観測されることはなかった。これは軟X線の発光強度が元々弱い上に、高分解能分光を必要になるからである。

Figure 1-2-3に通常の蛍光とラマン散乱の過程を模式的に図示した<sup>30)</sup>。初期状態にあった系( $\omega_i$ )は入射線によって、中間状態に励起され( $\omega_m$ )光の放出を伴って終状態( $\omega_f$ )へ遷移する。

物質に光が照射されると光を吸収し状態が励起されて正孔が作られる。できた正孔に十分な緩和の後、上の準位から電子が遷移して、光を放出する場合を蛍光という。ここでは、励起に使われたエネルギーと放射されたエネルギーは互いに独立である。蛍光は1次の光学的遷移が2つ連続しておこる過程である。

それに対し、励起と放射が1つの過程としておきる2次の光学過程の場合はラマン散乱<sup>31)</sup>と呼ばれる。ここでは励起された電子は中間状態に励起された後終状態へ移る。(励起光のエネルギーと放出された光のエネルギーが同じときはレーリー散乱と呼ばれる。)

励起が吸収端以下であれば、中間状態は仮想状態になる。このとき観測される発光は、可視光領域ではよく知られている、通常のラマン散乱である。しかし、中間状態が実状態の場合、発光過程には、ラマン散乱過程と蛍光過程の二つの可能性がある。

この二つの過程の可能性を考えるには、系が中間状態から光を放出する前に、別の状態に緩和するかどうかの問題になる。高エネルギー分光においてはフォノンの関与があまり議論されてこなかったことは前にも述べた。フォノンなどの格子緩和は  $10^{-15}$  sec 程あるので、一般には格子緩和が起きる前に発光が生じてしまうとされている。(これでは、総ての光放出は総てラマン散乱になってしまうことになる。)しかし、軟 X 線領域では格子緩和と内殻の寿命が同じような時間尺度になるので、緩和におけるフォノンの関与も考えなくてはならない。また、格子系以外に中間状態の緩和に寄与する原因として、電子散乱も考えられる。測定している物質が金属であればプラズモンが生じる。よって励起された状態がプラズモンによって緩和することもある。これは、電子散乱なので時間は十分に速く、軟 X 線領域での緩和過程を考える際は考慮する必要がある。ギャップの狭い半導体でこのことは問題となるが、ワイドギャップ半導体(絶縁体)ではこのような効果はあまり考えられない。発光過程では、スペクトルの変化において、格子緩和(フォノン)も重要であると考えられる。

本研究では蛍光スペクトルが、ラマンスペクトルに変化していく過程を観測している。その過程では格子緩和が重要な役割を担っていると思われる。

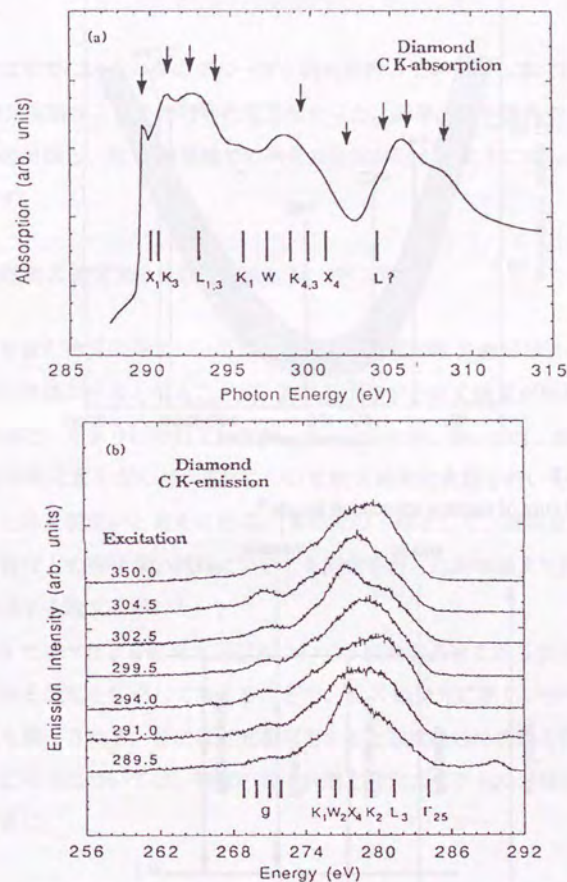


Figure 1-2-1

C1s-SXES measured by Ma *et al.*<sup>13)</sup>. C1s-threshold (a) absorption and (b) emission spectra of diamond. The emission spectra were taken at selected excitation energies indicated by the arrows in (a). Each spectrum has been normalized by its total area. The symmetry points are indicated by the vertical bars in both (a) and (b); g in (b) represents a group of symmetry points, K, X, W, L.

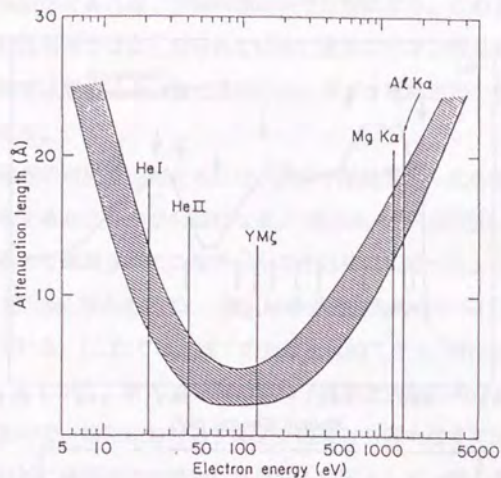


Figure 1-3-2  
The universal curve of electron attenuation length<sup>4)</sup>.

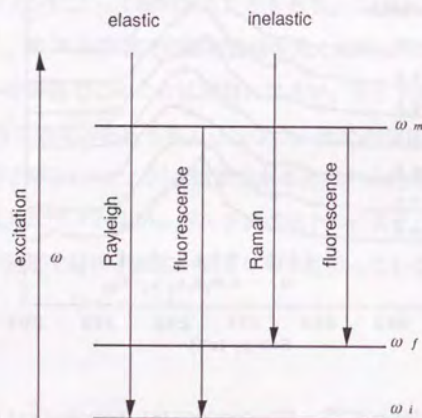


Figure 1-2-3  
Energy level scheme of a three-level system to indirect the fundamental processes in light scattering<sup>30)</sup>.  $\omega_i$ : initial state,  $\omega_m$ : intermediate state, and  $\omega_f$ : final state.

### 1-3 本研究の目的

世界ではすでにいくつかのグループが研究を行っているが日本では高分解能軟 X 線発光実験がこれまで行われてこなかった。近年、日本国内でも輝度の高い放射光の出現し、軟 X 線領域での発光の研究が行えるようになった。本研究では、まず、

①高分解能軟 X 線発光分光器を作成した。(第 2 章)

軽元素を含む物質の発光については、価電子帯発光が軟 X 線領域になるため、高度の真空技術が必要となることや、散乱断面積が小さく強度が極めて弱い、などの理由で、あまり行われていなかった。このため、Si、cBN、BP、blackP、AlAs などの軽元素を含んだ半導体について軟 X 線発光実験を行いその電子状態を知ることは意義深いと考えられる。(本研究の一環として、遷移金属化合物や超伝導物質などの興味深い試料についても測定を行ったが本論文ではふれない。巻末に関連する論文を挙げた。)

かつ 1-3 で述べたように発光過程について 1 次光学過程である蛍光と 2 次光学過程である散乱を区別して考えることで、軟 X 線発光に新しい分光学としての可能性も期待される。特に放射光を利用すると選択励起の実験を行うことができる。この点については、物質の電子状態と発光スペクトルの関係を明らかにするために、

② Si、cBN、BP、blackP の軟 X 線発光スペクトルの励起エネルギー依存性を測定した。(第 3 章)

軟 X 線領域での通常のラマン散乱はこれまで研究されていないだけに、非常に興味ある問題である。この点については、通常のラマン散乱の現象を見つけるために、

③ Si、cBN、blackP の発光スペクトルを内殻吸収端以下の励起エネルギーで詳細に測定した。(第3章)

また、発光実験のはバルクや界面の状態を研究するのに適している。光電子分光では不可能だった、界面での内殻励起子を調べるために、

④ GaAs-AlAs-GaAs ヘテロ薄膜の全発光収量スペクトルの入射角度依存性の測定をおこなった。(第4章)

## 第2章 実験装置

本研究で作成した高分解能軟X線発光分光器について、まず高分解能かつ高検知効率を実現するために採用した設計思想と検知器について述べる。つぎに、実際に製作した分光システム全体について述べる。

実験はつくばにある高エネルギー研究所(KEK)の放射光実験施設(PF: Photon Factory)で行った。放射光と利用したビームライン及びビームライン分光器についても述べる。

### 2-1 高分解能軟X線発光分光器の製作

#### 2-1-1 設計思想とローランド条件

##### 設計思想

X線分光に必要なエネルギー分散型分光法には、分光結晶を用いる方式と回折格子を用いる方式とがある。分光する光のエネルギーが低くなればなるほど、分光結晶の格子定数が長くなってはならない。500 eV以下の軟X線を分光する場合には条件を満たす結晶の作製は実現されていない。よって、本研究で作成した高分解能軟X線発光分光器では回折格子による分光法を採用した。

Figure 2-1-1 に金鏡の反射率を示す<sup>1)</sup>。(図中の数字は反射面と入射線がなす角) 軟X線領域では入射角の大きい斜入射配置にしなければ反射率が著しく小さくなっていくことが分かる。しかも、あまり斜入射にすると光源を見込む角が小さくなり、取り込める光の量が少なくなってしまう。

軟X線発光分光器を作成するのにあたっては、このように軟X線の反射率が大変小さいことを考慮して、光学素子ができるだけ少ないことが望まれる。このために、分散能と集束能を合わせ持つ凹面回折格子を、ただ1つの光学素子

とし、入り口スリット、回折格子、検知器で分光器を構成することにした<sup>23)</sup>。

### ローランド条件

ローランド条件について説明するのに当たり、光子エネルギーに代えて、光の波長を用いる。波長( $\lambda$ )はエネルギー( $E$ )を用いて

$$\lambda(\text{\AA}) = 12398.54 / E(\text{eV}) \quad (2-1)$$

と表される。

曲率  $R$ 、刻線密度  $d$  (等間隔)の凹面(球面)回折格子について、刻線方向に垂直、その直径が  $R$  で曲面が回折格子に垂直な円を考える<sup>23)</sup>。Figure 2-1-2 に示すように、点  $A(x, y, z)$  通った光線が、回折格子上のヒットポイント  $P(u, w, l)$  に当たりそこで回折され、点  $B(x', y', z')$  で結像とする。実際に作製した分光器では点  $A$  は入り口スリット、点  $B$  は検知面となる。一定の溝間隔  $d$  をもつ距離  $w$  だけ隔たった2本の溝から反射される波長  $\lambda$  の光線の光路差が  $wm\lambda/d$  だけ異なれば、これらの光線は点  $B$  において互いに強め合う。ここで、 $m$  は回折の次数である。このときの光路  $APB$  は光路関数  $F$  によって次式のように表される。

$$F = AP + BP + \frac{wm\lambda}{d} \quad (2-2)$$

ここで光路  $AP$  と  $PB$  の距離の自乗は、

$$(AP)^2 = (x-u)^2 + (y-w)^2 + (z-l)^2 \quad (2-3)$$

$$(BP)^2 = (x'-u)^2 + (y'-w)^2 + (z'-l)^2 \quad (2-4)$$

となる。図のような座標系をとると、 $x = r \cos \alpha$ 、 $y = r \sin \alpha$ 、 $x' = r' \cos \beta$  及び  $y' = r' \sin \beta$  となる。ここで  $\alpha$  と  $\beta$  は入射角と回折角である。また、点  $P$  は曲率半径  $R$  の凹面回折格子上にあるので  $u^2 + w^2 + l^2 = R^2$  の関係(球面方程式)がある。よって上式は、

$$(AP)^2 = (r - w \sin \alpha)^2 + (z - l)^2 - l^2 \frac{r \cos \alpha}{R} + w^2 \left( \cos^2 \alpha - \frac{r \cos \alpha}{R} \right) + \dots \quad (2-5)$$

$$(BP)^2 = (r' - w \sin \beta)^2 + (z' - l)^2 - l^2 \frac{r' \cos \beta}{R} + w^2 \left( \cos^2 \beta - \frac{r' \cos \beta}{R} \right) + \dots \quad (2-6)$$

となる。光路  $APB$  が真の光路であるためには、フェルマーの原理に従って点  $P$  の微小変化に対して  $F$  が定常的でなくてはならない。よって(2-2)式について、

$$\frac{\partial F}{\partial l} = 0 \quad (2-7)$$

$$\frac{\partial F}{\partial w} = 0 \quad (2-8)$$

が同時に満たされることが必要となる。球面回折格子の場合には、水平面の結像を点  $B$  で得るためには1次の項だけを考えればよく、

$$\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} + \frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} = 0 \quad (2-9)$$

が満たされればよい。この式の解の1つは、

$$r = R \cos \alpha \quad (2-10)$$

$$r' = R \cos \beta \quad (2-11)$$

である。この関係式はローランド条件といわれている。このように回折格子の曲率半径を直径とし、その曲面に接するように置かれた円をローランド円という。ローランド円に沿うようにスリット、回折格子、検知器を配置することをローランドマウントという。

また、 $z^2/r^2 \ll 1$  となっていれば回折格子上の至る所で、回折条件は

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (2-12)$$

と考えてよい。

いろいろな波長の光がローランド円上に分散される。ある波長  $\lambda$  の光が回折角  $\beta$  で分散されたとき角度分散は

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \beta} \quad (2-13)$$

である。ここで Fig. 2-1-3 のようなローランド円に沿った微小な範囲( $\Delta l$ )を考えると  $R\Delta\beta = \Delta l$  としてよいので、( $\Delta\beta$  は  $\Delta l$  がローランド円の中心を見込む角)

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta l} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\beta} \cdot \frac{\Delta\beta}{\Delta l} = \frac{1}{R(\Delta\beta/\Delta\lambda)} \quad (2-14)$$

と得られる。分解能 $\mathfrak{R}$ は

$$\mathfrak{R} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{E}{\Delta E} \quad (2-15)$$

で定義される。

回折の次数の大きい光を使うと、強度は弱くなるが、分解能を上げることができる。

### 光線追跡

また、分光器を設計、製作するにあたっては、あらかじめその光学特性をシュミレートして検討することが必要である。特に分光器に関しては、その分光特性を詳細に把握することが分光器を開発する上で不可欠である。その一般的な方法に光線追跡<sup>4)</sup>がある。

光線追跡とは光源からある光学系に入射された光線の行方を追跡しシュミレートする方法である。具体的には計算機を用いて、入射光線の位置座標と方向余弦に、光学系の作用にを考慮し、出射光線の位置座標と方向余弦を得る。この計算は一般に光源、光学素子、像面などの要素に関して行われる。

光源では光源の大きさ出射角を考慮して、乱数などを使って位置座標と方向余弦を与えた光線を発生させる。光学素子では前述したような、回折や反射に相当する、回転や平行移動などの座標変換をほどこす。像面では像面を通過する光線の位置を計算し、像面に到達した光線の強度分布(結像の様子)や総数に関する情報を得ることができる。

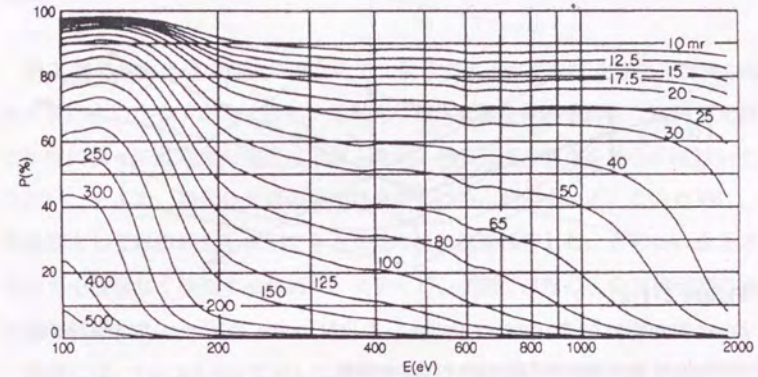
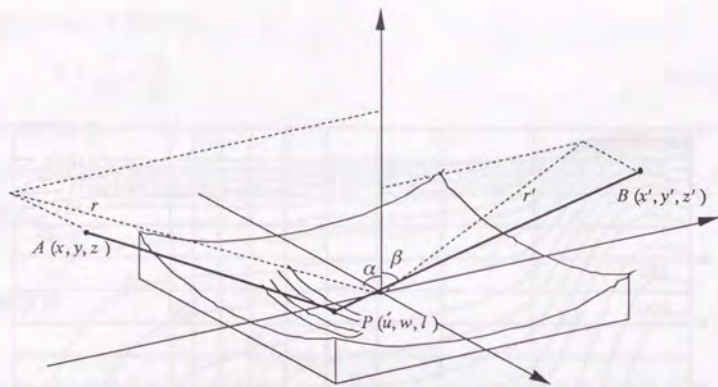


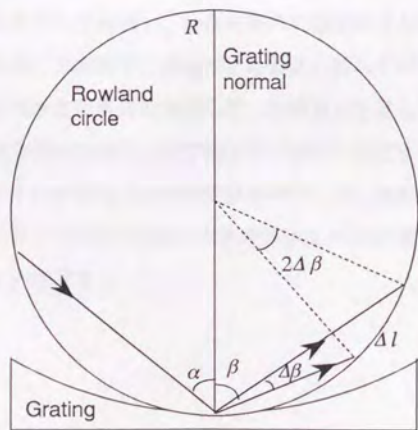
Figure 2-1-1

Specular reflectivity for gold, assuming a mirror density of  $19.3 \text{ g/cm}^3$ .<sup>1)</sup>





**Figure 2-1-2**  
Image formation by the concave grating. *A*: light source, *P*: hit pint, *B*: focal point.  
 $\alpha$ : angle of incidence and  $\beta$ : angle of diffraction.



**Figure 2-1-3**  
Angular dispersion.  $\alpha$ : angle of incidence and  $\beta$ : angle of diffraction.

## 2-1-2 検知器

### MCP

軟 X 線発光分光器の作成にあたって、留意すべき重要な点は発光強度が極めて弱いという点である。近年、放射光に挿入光源を組み合わせた高輝度光源の出現によって励起光の強度は上がったが、発光強度の弱さを補うのには足りない。そこで、発光分光器の検知効率が高いことが望まれる。このために、検知器としては微弱光も検知できる高効率検出器を採用した。さらに、分光された光を無駄なく検知するために、ステッピング型ではなく、位置検出型の検知器を採用した。

実際には、Fig. 2-1-4(a)で示した浜松ホトニクス(株)の「矩形 3 段 MCP+CR チェーンアノードアセンブリ」<sup>9)</sup>(以下検知器)を使用した。この検知器では Fig. 2-1-4(b)に示すように、独立したマイクロチャンネルプレート(MCP)にコンデンサーと抵抗を並列に接続した(CR チェーン)読み出し系である。MCP は両端に 1 kV 程度の電圧が印加され二次電子増倍器になっている。

入射した光によって検知面の表面で光電子が放出される。放出された光電子は MCP によって約  $10^2$  倍に増倍されて信号となるので微弱な光も効率よく検出されることが可能となる。CR チェーンアノードに流れ込んだ電子流は、入射位置に対応した抵抗比の逆数で両端の電極に分配される。信号は位置演算装置で演算され、検知器のどこに光が入射したかをチャンネルナンバーとして出力される。検知器の空間分解能は  $120 \mu\text{m}$  程度ある。

### 検知効率を上げるための処置

MCP の検出効率は入射角によって異なり、 $13$  度付近で最大で入射光のエネルギーが数  $10 \text{ eV}$  から数  $100 \text{ eV}$  (波長が数  $100 \text{ \AA}$  から数  $\text{\AA}$ ) では  $5$  から  $15\%$  である。しかし、入射角が  $80$  度付近の斜入射領域ではその  $10$  分の  $1$  程度になってしまう。

MCP 表面に CsI を塗布すると軟 X 線領域の検出効率を高まることが、一般に認められている。これに従い、本検知器でも MCP 表面に CsI を塗布した。これによって検出効率を数倍あげることができた。ただし、CsI には潮解性があるため検知器の取り扱い際には、乾燥窒素雰囲気中で作業を行うなどの注意が必要となった。

さらに検知効率を上げるため、MCP の上にリターディングワイヤーを張って数 10 V の電圧を印加し、MCP 表面で放出された光電子が必ず MCP に入るようにした。MCP やリターディングワイヤーに高電圧を印加しているために、MCP とワイヤーの間で放電する事故が起き易くなる。操作に誤りがないよう注意が必要である。

検出効率を高めるためのこれらの技術協力は、浜松ホトニクス(株)の平井氏らによっている。

#### データの取り込み

検知器は検知器槽内に固定されている。検知器槽はパソコンに制御されて、検知器面が先にのべたローランド条件を満足する(検知器面の中心がローランド円上を通り、面がローランド円に接する)ように動く。

検知器で検知された光の信号は 1 光子ずつ、検知器上のどこで検知されたかを位置演算器によってチャンネルナンバーとして出力される。このチャンネルナンバーはパソコンに取り込まれ、回折条件とローランド条件を考えてスペクトルの光子エネルギーを示す値に変換される。

どの光子エネルギーで何個の光子が検知されたかを積算したものが 1 つのスペクトルとなる。よって、検知面の範囲内に着いた光をむだなく捕えることが出来る。その反面、検知面の大きさが 1 回の測定で得られるスペクトルの測定範囲を決めてしまうので、測定範囲を任意に選べなくなっている。この問題は、測定範囲が一部重複する異なるスペクトルを、データ処理の段階でつなぎ合わせることで解決される。

現在 1 秒に検出できる最大カウント数は約 300 カウント(300 CPS)程度である。これはパソコンにデータを取り込むインターフェースの速度によっている。発光強度の弱い測定の場合は、この程度の最大カウント数で充分である。しかし、発光強度が大変強い場合はデータを取りこぼしてしまうので、改善が必要である。暗電流によるバックグラウンドは 4 から 6 CPS であるので、カウント数が小さい測定では注意が必要である。

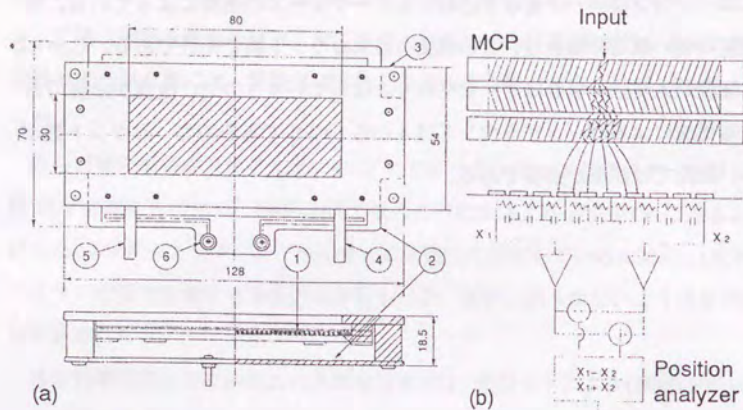


Figure 2-1-4

MCP and CR-chain anord assembly<sup>5)</sup>. (a) Outline. ① MCP, ② CR-chain anord,

③ base, ④ MCP-In lead, ⑤ MCP-Out lead, ⑥ CR-chain anord lead.

(b) Block diagram.

### 2-1-3 高分解能軟 X 線発光分光器

#### 軟 X 線発光分光システム

本軟 X 線発光分光器<sup>6)</sup>は測定領域が約 30 eV から 1200 eV までになるように設計されている。これは軽希土類化合物の 4d、半導体の Si2p、遷移金属化合物の Cu2p など、近藤物質や高温超伝導体など様々な物性を示す物質について幅広く研究が行えることを目的にしたからである。(現在、この軟 X 線発光分光器は、KEK-PF のビームラインで共同利用できるようになっている。)

この広い測定領域を 30eV から 300 eV、約 120eV から 800 eV、540 eV から 1200 eV の 3 つに分け回折格子を切り替えてカバーする。それぞれの回折格子は、曲率半径 5000 mm (刻線密度 600 l/mm)、曲率半径 7000 mm (刻線密度 1200 l/mm)、曲率半径 10000 mm (刻線密度 2400 l/mm) である。また、測定する際の要求に応じて回折格子を取り替えることは可能である。本発光分光器では構成要素の発光点(光源点)、回折格子、検知器の 3 つがローランド円を構成するローランドマウントをとる。これを実現するために光源点と回折格子を固定し、検知器を中心がをローランド条件を満足し面がローランド円に接するように走査する。

Figure 2-1-5 に 3 つの回折格子に対する配置図を示した。発光点と回折格子の距離は 350 mm、入射角は斜入射の約 86 度から 88 度になっている。検知効率を高くするために回折格子面(40 mm × 100 mm)、検知器面(30 mm × 80 mm)ともに出るだけ大きくした。分光器を大きくすればそれだけ一つの回折格子でカバーできるエネルギー範囲が広がる。しかし、発光分光システムはビームラインに据え付けて実験を行うため、その大きさには「ビームラインの実験スペースに入らなければならない」という制約がある。本システムは PF-BL-19B の実験スペースに入る大きさに設計された。軟 X 線発光分光器のデザインパラメーターを Table 2-1-1 にまとめて示した。

実際に作成された軟 X 線発光分光システムの上面図を Fig. 2-1-6 に、側面図を Fig. 2-1-7(d) に図示する。システム全体は大きく分けて 3 つの部分から構成され

ている。A 軟 X 線発光分光器、B 実験槽、C 光電子分光器である。SR は入射放射光、① は試料位置である。光電子分光器は実験槽に取り付けられ一体になっている。実験槽と軟 X 線発光分光器は別の架台に乗っている。

実際に PF-BL-19B に据え付けられた軟 X 線発光分光器システムの全体の様子を口絵に示す<sup>7)</sup>。図の右上から左下に向かう方向で放射光が入射される。右側の人物の背後が Fig. 2-1-6 に示される軟 X 線発光分光システムの本体部分になる。その他に、図右下に軟 X 線発光分光器制御用、図左下から右に向かって光電子分光器制御用、光電子分光器電源用および真空系制御用のラックがある。右上の柵の中にあるのは He 循環冷凍器の電源である。

次に、各構成要素について述べる。

#### 軟 X 線発光分光器

軟 X 線発光分光器は(Fig. 2-1-6)① 入り口スリット、② スリットホルダー、③ 試料槽との接続部、④ 回折格子、⑤ 回折格子切り替えハンドル、⑥ 回折格子槽、⑦ 検知器、⑧ 検知器槽、⑨、⑩、⑪ ZX $\theta$  ステージ( $\theta$ : 回転)からなっている。

回折格子槽と検知器槽は、検知器槽の動きに合わせて伸縮するように長いベローズで繋がれている。回折格子は3種類真空中に用意しておく。これらは測定状況に応じ切り替えハンドルによって真空を破らずに交換される。回折格子の基板は SiO<sub>2</sub> 表面に金を蒸着したものを採用した。格子はフォログラフィック法で刻まれた。溝の形ははじめはブレード型を採用していた。後に、高次光を避けるためにラミナー型も採用された。真空内に入る素材は回折格子のホルダー(アルミ)など一部を除き SUS304 が使われている。

検知器を駆動する ZX $\theta$  ステージの再現性の精度は、そのまま測定スペクトルの再現性につながる。この点に関しては現在のところ問題はない。X ステージは試料から遠ざかる方向に高くなるように傾斜が付けられている。これは中の真空に引かれて XZ ステージに力がかからないように、Z ステージの長さを短くするためである。

これらの機構は(株)神津精機によって工作された。

軟 X 線発光分光器の重量は約 750 kg ありこれ自体を、微妙にかつ簡単に動かすことは困難である。しかし、ビームラインに装置を据え付ける際には微調整が必要となる。圧空で架台を浮かせるエアーマットを取り付けて据え付け、弱い力でも簡単に動かせるようにして、この問題を解決した。

#### 実験槽

実験槽は(Fig. 2-1-6)⑫ 測定槽、⑬ 準備槽、⑭ 導入棒からなる。準備槽には試料バンク槽がついている。試料バンクに入れられた試料は準備槽に送らる。ここで必要に応じてヤスリがけや蒸着などの事前準備がほどこされる。この後、試料は導入棒によって測定槽内のマニピュレーターにつけられたホルダーに移される。マニピュレーターには He 循環型冷凍器が取り付けられており試料を 20K 以下に冷却することができる。また、試料ホルダーは実験槽などの周りに対して絶縁されているので、試料電流などを測定できる。

測定に必要な試料の大きさは数 mm もあれば十分であるが、これでは取り扱いが困難である。実際は 1 mm × 10 mm × 20 mm の金属の板(無酸素銅など)に(雄)ネジが付いたものに銀ペーストなどで接着されてから取り扱われる。試料の付いた板は試料バンクにセットされる。導入棒の先には(雌)ネジが切られている。試料の付けられた板のネジと導入棒の先端のネジとが締められたり、はずされたりして、やりとりされる機構になっている。

真空内の素材は、測定槽では外部磁場の影響をさけるためにミューメタル、またマニピュレーターでは熱伝導を良くするために無酸素銅が使われている他は、SUS304 になっている。

分光システムは放射光の進行方向に対して測定槽の架台の長手方向が沿うように据え付けられた。軟 X 線発光分光器は直接反射を避けて測定しやすいように放射光に対して 105 度、また光電子分光器は垂直方向で測定しやすいように 45 度をなすように取り付けられた。

## 光電子分光器

光電子分光器は本システムで軟 X 線発光分光を行うだけでなく、光電子分光も行えるようにするために取り付けられている。光電子エネルギー分析器は VG Microtech 社(英国)の製品、同心半球型分析器 CLAM2 である。CLAM2 は電子収束レンズが 5 段になっており、放出された光電子の収束性能に優れ、高い検出効率を実現している。

また、発光分光において励起光と発光光のエネルギーを更正することは大変重要である。光電子分光器はそのためにも利用される。励起光のエネルギーの更正は、試料ホルダーに蒸着した Au の 4f 内殻スペクトルもしくは価電子帯の光電子スペクトル(フェルミ端)を測定し、結合エネルギーの標準表と照らし合わせて行う。すでにこのエネルギー更正された励起光の反射光を直接軟 X 線発光分光器に導入し、それが検知器の何チャンネルで検知されるかを確認して、発光分光器のエネルギー更正を行う。

## 吸収測定

吸収測定は、全発光収量もしくは全光電子収量の測定で行った。全発光収量スペクトルは励起光を走査し、試料からの発光光を分光しないで全て検知する方法をとった。このとき、検知器は 0 次光(反射)の位置に置かれる。検知器は 4 eV 以上のエネルギーをもった光子にしか感度がないので、可視光の影響は避けることができる。

また、全光電子収量スペクトルは励起光を走査し、試料電流を測定する方法をとった。

## 真空系

測定システム内の真空系は、軟 X 線発光分光器、測定槽、実験槽、試料バンク槽の 4 つの部分から構成される。発光分光器はターボ分子ポンプが回折格子槽に取り付けられ  $1 \times 10^{-10}$  Torr 程度の真空に到達できる。測定槽はイオンポンプとチタンゲッターポンプが取り付けられ  $2 \times 10^{-11}$  Torr 程度の真空に到達できる。(  $10^{-11}$  Torr 台の真空に到達するにはベークを切った後、まる一日以上かかる。) 準備槽はターボ分子ポンプとチタンゲッターポンプが取り付けられ  $1 \times 10^{-10}$  Torr 程度の真空に到達できる。試料バンクはターボ分子ポンプが取り付けられ  $1 \times 10^{-8}$  Torr 程度の真空に到達できる。

測定槽と準備槽、準備槽と試料バンク槽はバルブで仕切られ、各部分は真空的に独立している。また、測定槽と軟 X 線発光分光器の間は真空的には  $50 \mu\text{m}$  から  $500 \mu\text{m}$  のスリットによってしか、つながっていないので、両者の間のコンダクタンスは小さく、測定槽の真空は良く保たれる。

ビームライン分光器とは内径 30 mm 程度のパイプ(もしくはベローズ)でつながれる。これによって両者の間のコンダクタンスを小さくし、できるだけ真空的に独立になるようにされている。

## 世界の軟 X 線発光分光システム

Figure 2-1-7 に代表的な放射光用軟 X 線発光分光器の側面図を同じスケールで図示し比較した。図中の S、G、D はそれぞれスリット、回折格子、検出器を示す。比較したのは(a) Nordgren 等(スウェーデン)<sup>8,9)</sup>、(b) Ederer および Callcott 等(U. S. A.)<sup>10)</sup>、(c) Muramatsu 等(日本 NTT)<sup>11)</sup>、(d) 本軟 X 線発光分光器である。(c) は回折格子に不等間隔回折格子が使われ垂直分散になっているが、(a) から (d) まで基本的にはローランドマウントが採用され似たような光学配置になっている。

本軟 X 線発光分光器は、分光器自体の大きさが大きくなっている。これは高分解能の測定を目指し、回折格子の曲率および刻線密度を他のものに比べ倍程度にされているためである。また、回折格子、検出器ともに、その面積を他の

ものと比較すると一番大きい。これは分光器を明るくするためである。他の分光器(システム)と比べたときのその他の特徴は、測定可能なエネルギー範囲の広さ、光電子分光の同時測定が行えること、低温での測定が行えることなどである。

### 光線追跡の結果

軟 X 線発光分光器の作成に先だっては光線追跡を行った。光子エネルギーを 1000 eV、スリットを 50  $\mu\text{m}$ 、回折格子を曲率 10000 mm (刻線密度 2400 l/mm) として光線追跡を行ったときのローランド条件を満足した検知器上での結象の様子の結果を Fig. 2-1-8(a) に示す。検知器の幅方向にはその全体の 30 mm を、光の分散方向には 4 mm の部分を表わした。それぞれの方向について積算した結果も同時に表わされている。光の分散方向に積算したものの半値幅と式(2-14)からこの条件でのエネルギー分解能が求められる。

3 種類の回折格子についてスリットを 50  $\mu\text{m}$  としていろいろな光子エネルギーについて光線追跡を行い分解能を求めた結果をまとめたものを対数表示で Fig. 2-1-8(b) に示す。分解能は回折格子、光子エネルギーによって異なり、全体としては式(2-15)で表される分解能が 2000 から 540 になっている。

ただし、分光器が理想的な状態に調整されていても、検知器の端はローランド条件から少しはずれるため、その分、分解能は悪くなる。

発光分光器の設計段階では凹面回折格子ではなく、水平方向の光も集光するために水平方向の曲率半径を小さくしたトロイダル回折格子を採用することも考えていた。ところが、トロイダル回折格子を用いる曲率比によっては検知面上の像が極端にゆがんでしまう。

検知器に一次元にしか分解能をもたない検知器を採用すると、スペクトルの分解能を著しく低下させてしまうことが光線追跡の結果分かった。検知器を二次元に分解能を持つものを採用すればこの問題はデータ処理の方法を工夫する

こによって解決できる。しかし、現在のところ二次元検知器は検知面の大きさが 1 インチ程度のものしかなく、かえって明るさを損なってしまう。このため、本発光分光器は、凹面回折格子と検知面の大きな一次元検出器の組み合わせで構成することにした。

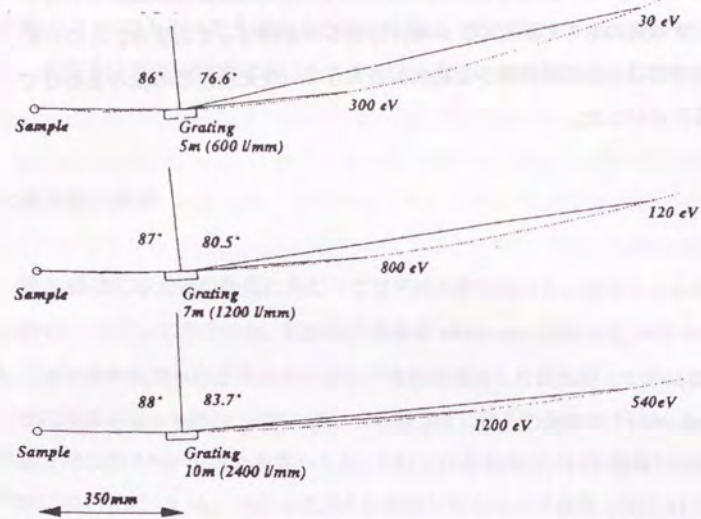


Figure 2-1-5  
Focal planes for three gratings <sup>9)</sup>.

Table 2-1-1 Soft X-ray spectrometer design parameters <sup>9)</sup>.

|              |   |           |             |
|--------------|---|-----------|-------------|
| 1. Type:     | Grazing incidence, Rowland Circle.                  |           |             |
| 2. Gratings: | Blazed and/or Blazed holographic spherical gratings |           |             |
|              | Size: 40x100 mm <sup>2</sup>                        |           |             |
|              | Material: Gold on SiO <sub>2</sub>                  |           |             |
|              | Radius  | 5000mm    | 7000mm      |
|              |   |           | 10000mm     |
|              | Line density  | 600 l/mm  | 1200 l/mm   |
|              |   |           | 2400 l/mm   |
|              | Incidence angle                                     | 85.98°    | 87.1°       |
|              |   |           | 87.99°      |
|              | Photon energy                                       | 30-300 eV | 120-800 eV  |
|              |   |           | 540-1200 eV |
|              | Diffraction angle                                   | 76-84°    | 80-86°      |
|              |   |           | 83-86°      |
| 3. Detector: | Size: 30x80 mm <sup>2</sup>                         |           |             |
|              | CsI-coated Micro-Channel Plate                      |           |             |
|              | + one dimensional position sensitive detector.      |           |             |

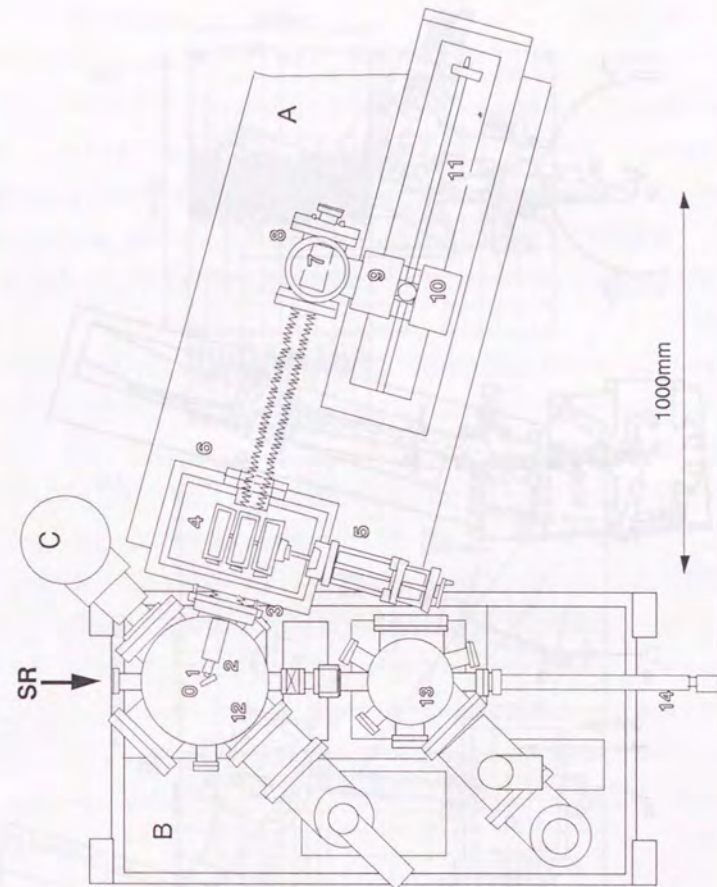
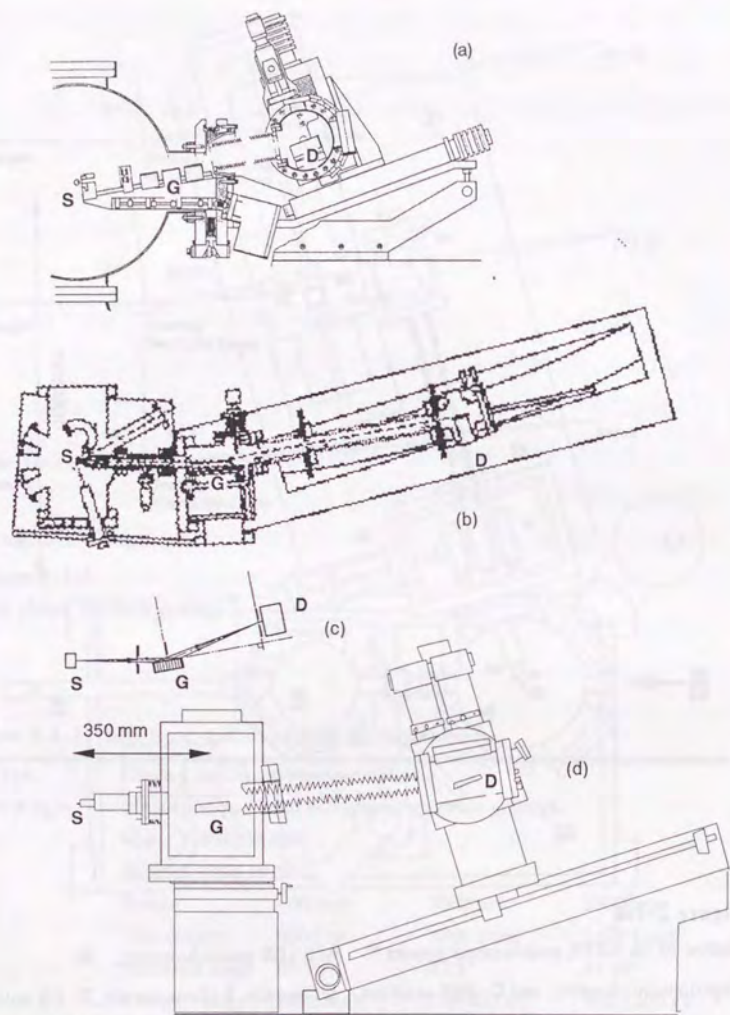
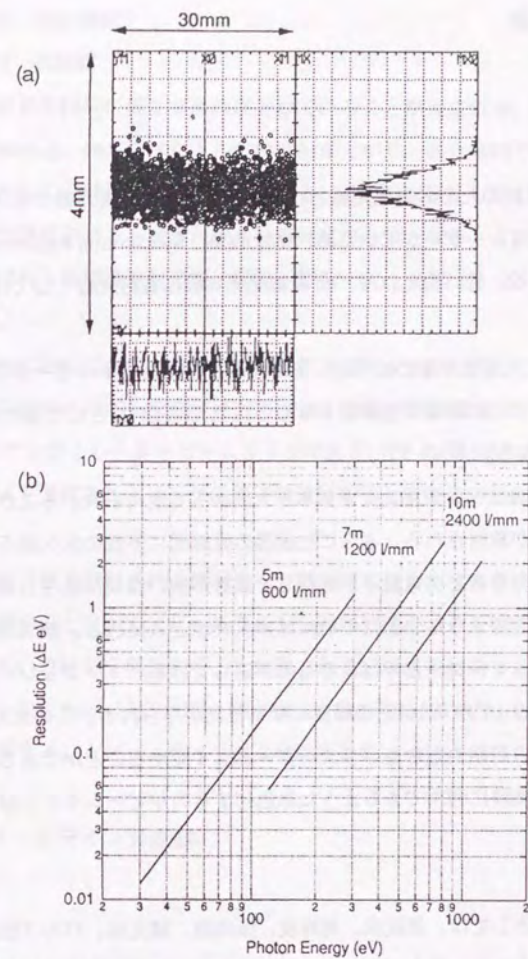


Figure 2-1-6  
Outline of the SXES measurement system <sup>9)</sup>. **A:** SXES monochromater, **B:** Experimental chamber, and **C:** PES analyzer. ①: Sample, ①: Entrance slit, ②: Slit holder, ③: Joint, ④: Gratings, ⑤: Grating selector, ⑥: Grating chamber, ⑦: Detector, ⑧: Detector chamber, ⑨, ⑩, ⑪: X Z  $\theta$  stages, ⑫: Analyzer chamber, ⑬: Preparation chamber, and ⑭: Transfer rod. SR: Synchrotron Radiation.



**Figure 2-1-7**  
 Various monochromators for SXES in same scale. (a) Nordgren<sup>8,9)</sup>, (b) Ederer and Callcott<sup>10)</sup>, (c) Muramatsu<sup>11)</sup> and (d) Ours<sup>9)</sup>. S: Sample, G: Grating and D: Detector.



**Figure 2-1-8**  
 Focusing properties of spectrometer studied by ray tracing<sup>9)</sup>. (a) The photon image at the detector surface when the slit width is 50  $\mu\text{m}$  and excitation energy of  $h\nu_{\text{SXE}}=1000$  eV. (b) Resolution  $\Delta E$  for three gratings using 50- $\mu\text{m}$  input-slit width. The curves are labeled with line density (l/mm) and grating radii (m).



## 2-2 励起光源

### 2-2-1 放射光

軟 X 線発光実験のための励起光源としては、現在、真空紫外線から X 線領域において実用的なレーザーがないため、放射光(SR: Synchrotron Radiation)が最も有効な光源である。言い換えれば、軟 X 線発光実験は放射光なくしては出来ない実験である。

放射光<sup>1,2)</sup>は、光速度のきわめて近くまで加速された高エネルギーの荷電粒子を、蓄積リングないの磁場中を横切らせると白色光(連続性)として進行方向に(指向性)放出される。

荷電粒子の方向はベンディングマグネットによって変えられ、そこからオーソドックスな光が放射される。さらに加速器の直線部に多数の永久磁石組を挿入し周期磁界をつくと荷電粒子が蛇行し、放射が狭い領域に集中し輝度の高い光源となる。このような光源は一般には挿入光源とよばれる。軟 X 線発光実験には、アンジュレーターと呼ばれるものが適している。アンジュレーターでは通常の放射光の  $10^3$  から  $10^4$  倍の輝度で準単色光が得られる。この光の光子エネルギーは磁界の周期や強さをパラメーターとして変えることができる。

放射光を分光実験に利用できるように単色化するのがビームライン分光器である。

放射光の特性としては、連続性、高輝度、指向性、偏光性、パルス性、清浄性、などがあげられる。軟 X 線発光実験を行うには、励起エネルギー依存性を測定するために連続性が、発光強度の弱さを補うために高輝度及び指向性が、試料を汚染しないための清浄性などが利用される。

高分解能軟 X 線発光実験を行うための励起光源は、

#### (1) 小スポット

#### (2) 高分解能

#### (3) 高強度

の3つの要素を同時に満たす高輝度光源であることが望まれる。励起光が小スポットであると、発光スペクトルの分解能が上がり、高分解能であると発光収量スペクトルの分解能を上げることができ、励起光依存性も詳しく測定できる。また、発光強度の弱さを補うためには高強度が必須となる。これをめざし第3世代と呼ばれる高輝度放射光源の開発・建設が U. S. A. などいろいろな国で行われている。

日本国内において、現在最も高分解能軟 X 線発光実験に適しているのは、つくばにある高エネルギー物理学研究所(KEK) 放射光実験施設(PF: Photon Factory)のアンジュレータービームラインである。PF の(陽)電子蓄積リングは通常 2.5 GeV で運転され、リングの電子電流は電子入射直後で 350 mA である。

蓄積リングから放射される放射光を有効利用しなくては高輝度の光は得られない。当然のことながら、ビームライン分光器には、より分解能の良い、より光子数の多い放射光を供給することが望まれる。本研究に関する実験は主にビームライン(BL: Beam Line)、BL-19B、BL-2B 及び BL-3B で行った。以下にそれらのビームラインとビームライン分光器の概略を述べる。

### 2-2-2 ビームライン分光器

#### BL-19B

BL-19 は、25 eV から 1500 eV のエネルギー領域で高強度かつ高分解能を利用する固体分光用ビームラインである<sup>3,7)</sup>。挿入光源として、4つの永久磁石列を可動軸回りで回転させ適切な磁石列組を選ぶことのできるリボルバー型と呼ばれるマルチアンジュレーターが挿入されている。アンジュレーターからの放射光は振り分けミラーによって分岐された後、振り分けビームライン BL-19B に導

入される。

BL-19B のビームライン分光器は不等間隔平面回折格子分光器(VLM19: Varied Line-spacing plane grating Monochromator)で入り口スリットはない<sup>7)</sup>。不等間隔回折格子の平均刻線密度は 2400 l/mm である。Figure 2-2-1 に VLM19 の光学系配置の(a)上面図(b)側面図を示す。回折格子の入射角と回折角を変えて光子エネルギーを走査する。このため、放射光を SiC のシリンドリカルミラー(CM)で水平方向に集光した後、光子エネルギーごとに平面鏡(TPM)を動かして回折格子の中央に光があたるように反射させる。分光された光は出口スリットを通ったのちトイダルミラー(TM)で集光され、スポットサイズは試料槽の試料上で  $1 \times 0.5 \text{ mm}^2$  程度になる。出口スリットは  $5 \mu\text{m}$  から  $500 \mu\text{m}$  の範囲で可変で、分解能は出口スリットが  $10 \mu\text{m}$  のとき光子エネルギー 1000 eV 以下で約 3000 となっている。

放射光強度は後置鏡の光電子電流によって見積もられる。

#### BL-2B

BL-2B は 60 重周期の永久磁石組をもつ軟 X 線分光用アンジュレータービームラインである<sup>8-10)</sup>。アンジュレーターからの放射光は振り分けミラーによって分岐された後振り分けビームライン BL-2B に導入される。

BL-2B のビームライン分光器は 10-m 斜入射分光器 (10-m GIM: 10-m Grazing Incidence Monochromator)である。Figure 2-2-2 に 10-m GIM の光学配置を示す。ボダル型と呼ばれるローランドマウントになっている。前置平面鏡( $M_0$ )は波長走査の際、入射を常に光軸上に導くために置かれている。2 枚の球面鏡( $M_1$ 、 $M_2$ )で入射スリット上に集光される。入射方向及び射出方向は固定で、回折格子の動かし回折角を変化させ波長走査を行う。出口スリットからでた光は後置鏡( $M_3$ )によって、試料槽の試料上に導かれる。エネルギー領域は 2400 l/mm の回折格子の場合 500 eV 以上である。出口スリットは  $5 \mu\text{m}$  から  $50 \mu\text{m}$  の範囲で可変で、分解能は出口スリットは  $50 \mu\text{m}$  のとき約 1300 となっている。

放射光強度は後置鏡の光電子電流によって見積もられる。

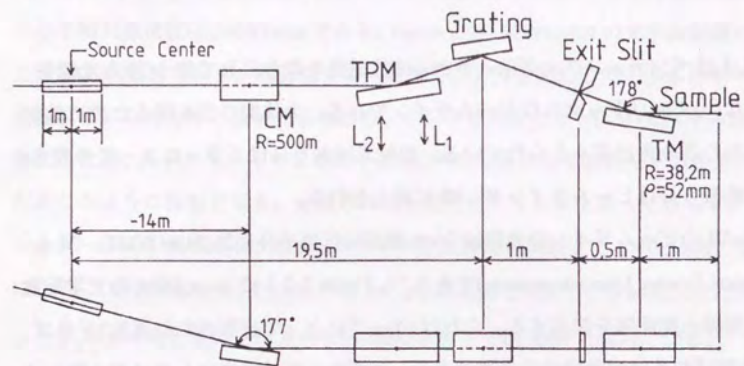
#### BL-3B

BL-3 はベンディングマグネットからの放射光を取り出して使う(挿入光源を用いない)オーソドックスなビームラインである。大強度の光を得るために放射光の取り込み角は広くとられている。放射光は振り分けミラーによって分岐された後振り分けビームライン BL-3B に導入される。

BL-3B のビームライン分光器は 24-m 球面回折格子分光器(24-m SGM: 24-m Spherical Grating Monochromator)である<sup>11)</sup>。Figure 2-2-3 に 24-m SGM の光学配置の上面図と側面図を図示する。これは Chen<sup>12)</sup>によって提案された通称”ドラゴン”と呼ばれる定偏角型の分光器である。光源からの放射光はトロイダル鏡によって入り口スリットに集光されたのち球面回折格子で回折され出口スリットに集光される。出口スリットを通った光は円筒鏡と球面鏡で試料位置に集光される。エネルギー領域は 200 l/mm、600 l/mm、1800 l/mm (曲率半径 23.8 m)の回折格子を使い分け、10 eV から 300 eV 程度カバーする。分解能はスリット幅  $50\text{-}50 \mu\text{m}$  のとき 2000 から 5000 となっている。

放射光強度は後置鏡の光電子電流によって見積もられる。

(a) Side view



(b) Top view

Figure 2-2-1

Outline of the optical arrangement of the VLM19 at PF-BL-19B<sup>7)</sup>. CM: Cylindrical mirror, TPM: Plane mirror, Grating: Varied line-spacing plane grating (2400 l/mm), TM: Toroidal mirror and Exit Slit: slit width is valuable from 5 to 500  $\mu\text{m}$ .

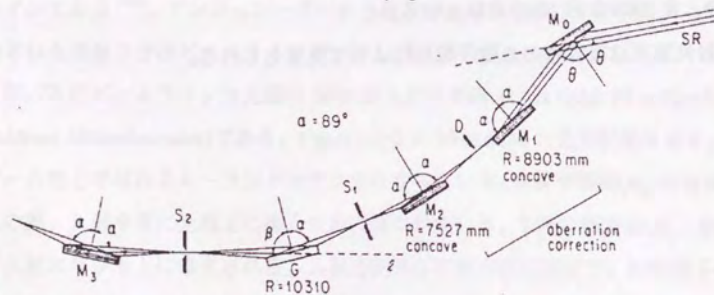


Figure 2-2-2

Outline of the optical arrangement of the 10-m GIM at PF-BL-2B<sup>9)</sup>.  $M_0, M_1, M_2$ : Input mirror,  $S_1$ : Input slit, G: Grating (concave radii 10 m, 1200 or 2400 l/mm),  $S_2$ : Exit slit and  $M_3$ : Exit mirror. Exit slit width is valuable from 5 to 50  $\mu\text{m}$ .

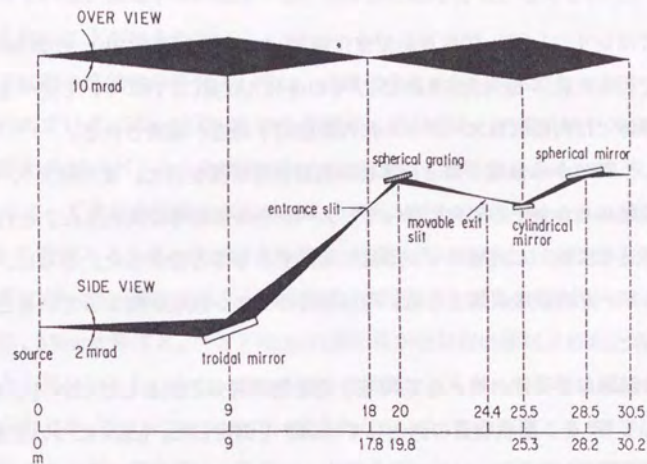


Figure 2-2-3

Outline of the optical arrangement of the 24-m SGM at PF-BL-3B<sup>11)</sup>. Spherical grating: radii 23.8 m, line density: 200, 600, or 1800 l/mm.

### 第3章 内殻励起子と軟X線蛍光・ラマン散乱

本章ではシリコン(Si)、閃鋅亜鉛型窒化硼素(cBN)、燐化硼素(BP)、黒磷(blackP)について行った軟X線蛍光(SXES)及びその全発光収量(TPY)について述べる。上記の半導体では内殻吸収スペクトルに内殻励起子構造が観測される。

SXESとTPYから価電子帯と伝導帯の部分状態密度を得た。また発光スペクトルは励起エネルギーの変化に伴って、スペクトル形状等が変化した。これは、バンド構造を反映した共鳴ラマン散乱に起因するものと分かった。さらに、励起エネルギーが内殻吸収端より低い時は通常のラマン散乱が起こっていることが分かった。

構造の単純な半導体の例としてSiを、化合物半導体の例としてcBNを、その応用としてBPを、層状物質の例としてblackPを測定した。(cBNについて最も網羅的に実験された。)

試料は、すべて専門の方々から提供していただいた。その時点で著しい汚れはなかった。測定は温度によるスペクトルのぼけを避けるために、できるだけ低温(18 Kから30 K)で行うようにした。特に断りがない場合、実験は室温で行われた。測定槽の真空は低温の場合 $3 \times 10^{-11}$  Torr程度、室温の場合 $3 \times 10^{-10}$  Torr程度より良く保たれた。

#### 3-1 シリコン (Si)

##### 3-1-1 はじめに

シリコン(Si)は半導体物性における典型物質として物性物理学的にも、また大変重要な半導体材料として工業化学的にも、実験的理論的に幅広い研究がなされてきている物質であり、例を挙げたら枚挙にいとまがない<sup>1)</sup>。

Siはダイヤモンド型の結晶構造をもつ。その点群は $O_h$ で、反転対称性はない。

$O_h$ 群の指標表をTable 3-1-1に示す。Siの価電子帯は主として3s、3p成分から成り立っている。価電子帯の端は $\Gamma$ 点、伝導帯の端はX点になっている。内殻励起子を持つことが知られている。

電子状態の光物性の研究としては、光電子分光や反射・吸収の実験が古くから行われている。Si2p-SXESは1950年代から励起源として電子銃やX線管を用いて蛍光X線スペクトルの研究が行われている<sup>2)</sup>。近年、Rubensson等<sup>12)</sup>、Miyano等<sup>13)</sup>によって放射光励起のSi2p-SXESの測定が行われた。Rubensson等はSi2p-SXESの励起エネルギー依存性を測定し、価電子帯に現れる2つのピークの強度比の変化が、Si2p吸収スペクトルの構造と関係していることを報告している。さらに、Miyano等は $X_{4v}$ バンドは2p内殻正孔が吸収端に励起されたとき強くなることを見出した。また、Si2p-SXESの励起エネルギー依存性は単結晶Siでは観られたが、アモルファスSiでは観られなかった。この事実から、彼等はSXESの励起エネルギー依存性は、Siのバンド構造に由来し、結晶Si中で励起された電子と内殻正孔の波数ベクトル $k$ の運動量保存則に起因すると結論した。

本研究では、SXESのスペクトル形状の変化の起源を明らかにするために、Si2p-SXES及びTPYを高分解能で詳細に測定した。さらにSi2p吸収端以下の励起エネルギーで励起したときのスペクトルの様子についても検討した。

##### 3-1-2 実験

シリコンウエハーから切り取った単結晶をNIT境界領域研究所、村松康司博士から提供していただき測定用試料とした。試料はアルコールで超音波洗浄してから真空内にセットされた。

軟X線蛍光の測定はBL-19Bで行われた。測定は温度によるぼけを防ぐために18 Kで行われた。軟X線発光分光器では回折格子として刻線密度600 l/mmの曲率半径5 mの凹面回折格子を使った。SXESの分解能は0.5から0.8 eV、TPYの分解能は0.3 eV以下であった。

一つのスペクトルあたりSi2p-SXESの測定時間は発光強度が大きいとき(200

CPS 程度)は1時間程度、小さいとき(20 CPS 以下)は4時間程度であった。

### 3-1-3 結果と考察

#### Si の SXES と TPY

Figure 3-1-1 に測定した Si2p-SXES を黒丸で Si2p-TPY を白丸で示した。また、比較のために、Choen 等<sup>9)</sup>による全状態密度の計算結果を実線で、Ley 等<sup>2)</sup>による XPS の実験結果を点線で示した。XPS の横軸は結合エネルギーになっているので、本来は同じ横軸上には描けない。ここでは、比較のため価電子帯の上端を合わせるようにして描いた。全状態密度の計算結果についても同様である。また、SXES、TPY、XPS 及び全状態密度の強度は画面に収まるように適当に描いている。

Si2p-SXES は伝導帯の端から十分に離れた  $h\nu_e = 145$  eV ( $h\nu_e$ : 励起エネルギー)で 2p 内殻を励起されたもので、蛍光スペクトルに相当する。一般に、蛍光スペクトルの強度は、状態密度と光子エネルギーの 3 乗( $E^3$ )の積で表される<sup>3)</sup>。(光子エネルギーが大きいたまは  $E^3$  で割っても、割らなくても狭い範囲ではスペクトル形状はあまり変化しない。ここでは、Si2p-SXES は、バンド計算による状態密度曲線と比べるために、念のためにその強度を  $E^3$  で割られている。)

まず全状態密度の計算結果と XPS のスペクトルを比べてみると、 $h\nu_{SXES} = 97$ 、92、89 eV に強く現れる構造やそれらの相対強度など全体によく一致していることが分かる。これに対し、計算による全状態密度と SXES を比べると、その強度比は  $h\nu_{SXES} = 95$  から 100 eV 付近で強く、 $h\nu_{SXES} = 85$  から 95 eV 付近で弱くなっている。

Si の価電子帯では 3s 成分が低エネルギー側で、3p 成分が高エネルギー側で状態密度が高いことが知られている。双極子選択則により Si2p-SXES には価電子帯の s 及び d 成分の部分状態密度が反映される。このことを考えると Si2p-SXES が全状態密度の構造の形とは違った強度比を示すのは当然である。測定スペク

トルから Si の価電子帯の底の方で s 成分の状態密度が高くなっていることが分かる。この結果は過去の蛍光スペクトルの測定の結果によく合っている<sup>3)</sup>。

$h\nu_{SXES} = 90.2$  と  $92.5$  eV 付近の 2 つの強い構造はバンド分散曲線の状態密度の高い  $L_{2V}$  と  $L_{1V}$  バンドに対応している。後で Fig. 3-1-3 に示すように、 $L_{1V}$  バンドの低エネルギー側に位置しているものは、励起エネルギーを低くすると強くなる。 $h\nu_{SXES} = 96.0$  から  $97.3$  eV の幅で弱い構造は価電子帯の  $X_{4v}$  と  $L_{3v}$  に対応している。(ここで V は価電子帯を表す。)

SXES と TPY スペクトルはともに光子エネルギーを横軸として表記される。Fig. 3-1-1 で、すでにそうしているように、2 つのスペクトルを同じ横軸に描くことができる。これによって、価電子帯と伝導帯やバンドギャップを実験とバンド計算の両方について容易に比較できる。実際には、バンドギャップについては、これまでに光学的測定から知られている約 1.1 eV に一致している<sup>9)</sup>。

Si2p-SXES は低エネルギー側に尾を引いている。これは励起光によって内殻正孔が作られた状態が緩和する際、バンドギャップが 1.1 eV 程度と比較的狭いため、価電子帯と伝導帯の間で電子-電子散乱が起き易くなっているためと考えられる。

伝導帯の底の形はバンド計算の状態密度の TPY とは全く異なっている。TPY の立ち上がりは急峻で、強度は低エネルギー側で強くなっている。これに対し、バンド計算は比較的なだらかである。この違いについては、すでに議論されている<sup>4,9)</sup>。これは、伝導帯の  $X_{1c}$  点近くの  $\Delta$ -X 線近傍の内殻励起子によるものであり、内殻励起子の結合エネルギーと関係があることが知られている。(ここで C は伝導帯を表す。)

Figure 3-1-2(a)に測定した TPY 全体を、伝導帯の端付近で拡大して描いた TPY を Fig. 3-1-2(b)に示す<sup>10)</sup>。このスペクトルの形状はこれまでに知られている吸収測定<sup>4,7,11)</sup>などの結果とほぼ一致している。ところが、Fig. 3-1-2 に示されたスペクトルのほうが構造がはっきり現れている。とくに、伝導帯の端の立ち上がりは大変鋭くその幅は 0.1 eV 程度である。

Bianocon 等<sup>11)</sup>は TEY の表面敏感さが電子の運動エネルギーによっていることを利用して、表面及びバルクについて TEY を測定した。Bianconi 等によって得られたバルクのスペクトルは、普通の TEY スペクトルとくらべて鋭くなった。TPY は TEY よりバルク敏感である。さらに低温において TPY スペクトルはよりバルクの情報を観ることになる。このため Fig. 3-1-2 の TPY は従来知られている TEY より鋭くなっていると考えられる。

Figure 3-1-2 中に  $\epsilon_{2p}$  で示した  $h\nu_c = 100.72$  と  $101.36$  eV の二重構造は Si の  $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  のスピン軌道分裂による。102.7 と 103.3 eV の構造もスピン軌道分裂の構造である。TPY の  $h\nu_c = 100.72$  と  $101.36$  eV の構造は伝導帯の  $L_{1c}$  点、102.7 と 103.3 eV は構造は伝導帯の  $L_{4c}$  である。

#### Si の軟 X 線共鳴ラマン散乱

Figure 3-1-1(a) の TPY に引かれた縦線の励起エネルギーで測定した、Si2p-SXES の励起エネルギー依存性を Fig. 3-1-3 と Fig. 3-1-4 に示す<sup>10)</sup>。励起エネルギーが  $h\nu_c = 99.7$  eV より大きいときには、Si2p 内殻は伝導帯に励起される。

Figure 3-1-3 では、励起エネルギーの変化によって、 $L_{1v}$  と  $L_{2v}$  の強度比が変化しているが、全体の構造はあまり変わらない。Figure 3-1-4 は伝導帯の底近傍の内殻励起子のエネルギー領域における、SXES の励起エネルギー依存性を示している。 $L_{1v}$  と  $L_{2v}$  の強度比は  $h\nu_{SXE} = 99.99$  eV で逆転している。吸収端の真下の  $h\nu_{SXE} = 98.50$  eV のエネルギーで励起すると  $L_{1v}$  及び  $L_{2v}$  に代わって  $h\nu_{SXE} = 91.1$  eV のところに新しい構造が現れる。また励起エネルギーを下げていくと  $h\nu_{SXE} = 96.0$  eV の  $X_4$  構造がはっきりしてくる。一方、 $L_{3v}$  はだんだん弱くなりついには消えてしまうことが分かる。

$h\nu_{SXE} = 91.1, 96.0$  eV の新しいバンドの起源を考えるために Si2p-SXES とバンド分散曲線を比べる。Figure 3-1-5 は、伝導帯の端から少し離れた  $h\nu_c = 101.46$  eV と伝導帯の下端の  $h\nu_c = 99.70$  eV で励起した SXES と TPY を Cohen 等<sup>9)</sup>の計算したバンド分散曲線と比べたものである。分散曲線と SXES とは価電子帯の底を

一致させて合わせて描いてある。図中の破線バンド分散曲線の対称性が高く状態密度の高い点の位置に引いてある。

価電子帯の  $L_{2v}$ 、 $L_{1v}$ 、 $L_{3v}$  点は  $h\nu_c = 101.46$  eV で測られた SXES で  $h\nu_{SXE} = 90.2, 92.5, 97.3$  eV にそれぞれ見つけられた。一方、価電子帯  $X_{1v}$ 、 $X_{4v}$  点は  $h\nu_c = 99.7$  eV で測られた SXES で  $h\nu_{SXE} = 91.1, 96.0$  eV にそれぞれ見つけられた。つまり、 $h\nu_{SXE} = 91.1$  eV にみられる新しい構造は  $X_{1v}$  価電子帯である。他方、 $h\nu_c = 102.7, 103.3$  eV スピン軌道分裂は  $L_{2c}$  伝導帯である。もちろん、伝導帯の底は  $X_{1v}$  の近くの  $\Delta$ -X-line の辺りである。SXES の  $X_{1v}$  は  $0.1$  から  $0.2$  eV 以内で一致するが、 $L_{1v}$  はあまり一致していない。(X がよく一致しているのは寧ろ偶然) バンド計算による L の分散曲線の全バンド幅は実験の SXES と TPY の結果よりも  $1$  eV 程度広い。

Si の角度分解光電子分光<sup>14,15)</sup>が測定されているが  $L_{2v}$ 、 $X_{1v}$ 、 $L_{1v}$  の価電子帯はそんなにはっきりしておらず、角度分解光電子分光とこの SXES の結果を比べることは難しい。

価電子帯の  $X_{1v}$ 、 $X_{4v}$  の強度は内殻電子が伝導帯の底の  $X_{1c}$  に励起されたとき強くなるのが分かった。つまり、 $X_{1v}$  は伝導帯の底の  $X_{1c}$  に励起されたときみえる。L が支配的な他のバンドに、内殻電子が励起されると  $L_{2v}$ 、 $L_{1v}$  が強くなる。SXES 過程において波数ベクトル  $k$  が保存されるという Miyano 等<sup>13)</sup>のモデルは、我々の実験とも矛盾しないことが分かる。

ここでは、伝導帯に励起された電子と発光によって価電子帯にできた正孔の対称性が一致している。言い換えると、この発光過程が起きたとき、素励起として価電子帯励起子が放出されている。可視光の光物性の言葉でいう共鳴ラマン散乱が軟 X 線領域でも起こっていることが分かった。

#### Si の軟 X 線ラマン散乱

さらに、励起エネルギーを低くして Si2p-SXES を測定した。伝導帯の下の方 Fig. 3-1-2 中の縦線のエネルギーで測定された Si2p-SXES を Fig. 3-1-6 に示す。Figure 3-1-6 中のそれぞれのスペクトル強度は見やすいように適宜大きくしてある。後

で詳しく述べるが、励起エネルギーを変えたときの SXES の強度変化を Fig. 3-1-8 に黒丸で示した。SXES の強度は励起エネルギーが小さくなると急激に小さくなるが、励起エネルギーが Si2p 吸収端の下の励起エネルギーにもかかわらず SXES が観えている。また、 $h\nu_e = 91.1$  eV の  $X_{1c}$  の構造は励起エネルギーに下げていくのに比例して低エネルギー側にシフトしている。この事実を、一般にレーザーを用いて可視領域で行われているラマン散乱と対応させて考えると、これらの SXES は実状態よりも低い仮想状態に励起されたラマン散乱過程スペクトルと考えられる。 $X_{1c}$  の構造は励起エネルギーが低くても形は変わらないが強度は弱くなる。他方、 $h\nu_e = 96.0$  eV の  $X_{4c}$  は励起エネルギーが低くなるにしたがって強度が弱くなり、形はだんだん幅広になる。

Figure 3-1-7 は Fig. 3-1-6 の横軸を通常のラマンスペクトルのように、発光スペクトルの励起エネルギーからのシフト量(ラマンシフト)で書き直したものである。Figure 3-1-7 のように描くと、 $X_{1c}$  と  $X_{4c}$  が励起エネルギーによってスペクトルがシフトすることはなく、おなじラマンシフトエネルギーであることがわかる。 $X_{1c}$  は  $h\nu_{\text{Raman}} = 8.6$  eV ( $h\nu_{\text{Raman}}$ : ラマンシフトエネルギー)で  $X_{4c}$  は  $h\nu_{\text{Raman}} = 3.9$  eV である。発光スペクトルのうち蛍光の成分は励起エネルギーに対し変化しないのでラマンシフトエネルギーで描くと励起エネルギーによってシフトしてしまふ。ところが Fig. 3-1-7 の場合、励起エネルギーによってこのシフトエネルギーは変化しない。よってこの構造は蛍光ではなくてラマン散乱の成分によっていることが分かる。(一般に、ラマン散乱スペクトルは一般化された系の感受率と光子エネルギーの 4 乗( $E^4$ )の積として得られる。軟 X 線領域の場合、光子エネルギーが大きいのであまり関係ないが念のため SXES を  $E^4$  で割ってある。)

Figure 3-1-7 の一番下の白丸は  $h\nu_e = 98.30$  eV で測った SXES で 50 分の 1 にしたものである。 $h\nu_{\text{SXE}} = 0$  eV のスペクトルはレーリー散乱に対応する。このように描くとラマン散乱による発光成分が極めて弱いことが分かる。 $h\nu_e = 98.30$  eV で測定した SXES の場合、ラマン散乱とレーリー散乱の強度比は約 150 である。

Figure 3-1-8 はラマン散乱成分と蛍光成分の強度の和(黒丸)とレーリー散乱の強度(白丸)の励起エネルギー依存性を示している。これらのスペクトルの強度の和は TPY になる。Si2p 吸収端より低い励起エネルギーではラマン散乱の強度はほとんど零で、バックグラウンド強度はない。ラマン散乱の強度は  $h\nu_e = 99.60$  eV から徐々に増えていき  $h\nu_e = 99.90$  eV で急激に増える。この強度の変化は共鳴ラマンの効果が、伝導帯の下端の  $X_{1c}$  のところにある内殻励起子で起こっていることを示している。他方、レーリー散乱の強度は TPY によく似ており、Si2p 吸収端以下で、一定のバックグラウンドを持つ。励起エネルギーが Si2p 吸収端のずっと上になると、レーリー散乱の強度は徐々に減少し、バックグラウンド強度に近づく。一方、SXES の強度は強くなる。この事実は励起エネルギーが高くなるとラマンに加えて蛍光の強度は強くなることを示している。

蛍光とラマン散乱のスペクトルの形の違いを観てみる。励起エネルギーの高い蛍光に近いスペクトルでは低エネルギー側で尾を引いている。他方、励起エネルギーが低くなりラマン散乱成分が強くなると尾の部分の強度がほぼなくなる。これは尾の原因となっていた電子-電子散乱が弱くなっていることを示している。励起状態を緩和させる電子-電子散乱が徐々に起こらなくなり、スペクトルで蛍光成分からラマン成分が支配的になっていると考えられる。

ラマン散乱の形は  $h\nu_e = 99.70$  eV 以下ではほぼ変わらないが、 $h\nu_e = 99.70$  eV 以上の励起エネルギーで変化し始める。つまり、共鳴効果は  $X_{1c}$  伝導帯の底につくられた内殻励起子構造のところで起こることが分かった。ラマン散乱過程では、エネルギー保存を満足するために素励起が放出される。 $h\nu_{\text{Raman}} = 8.6$  eV 及び  $h\nu_{\text{Raman}} = 3.9$  eV の構造は  $X_{1v}$ 、 $X_{4v}$  のラマン散乱である。

このラマン散乱のあとの終状態は、 $X_{1c}$  伝導帯の底にある内殻励起子をつくっている電子と、 $X_{1v}$  か  $X_{4v}$  にできた価電子帯の正孔である。この終状態は価電子帯から伝導帯への  $X_c$  点への遷移と考えられ、 $X_v$  点に価電子帯励起子がつくられる。伝導帯の底の  $X_{1c}$  の電子は内殻励起子状態から価電子帯励起子状態に変化するので、内殻および価電子励起子の結合エネルギーは異なる。しかし、この違

いのエネルギーは小さいので分からない。

このラマン散乱過程のエネルギーダイアグラムを Fig. 3-1-9 に図示する。Figure 3-1-9(a) は Si2p 内殻励起子領域の共鳴ラマン散乱過程を表している。これは中間状態において、実状態である内殻励起子状態に共鳴し、ラマン散乱の素励起として価電子帯励起子を放出している様子を表している。Figure 3-1-9 (b) は通常のラマン散乱過程を表している。中間状態は、仮想状態になっている。通常のラマン散乱過程の場合も、素励起は価電子帯励起子である。

Si2p 吸収端での共鳴ラマン散乱過程を励起子に注目して言うと、Fig. 3-1-9(a) に示したように、「中間状態における内殻励起子状態は終状態において価電子帯励起子に変わる」と言える。この事実は内殻励起子と価電子帯励起子の間に相互作用が、ラマン散乱過程において重要な役割をになっていることを示している。内殻励起子の崩壊過程やエネルギー移動についての研究はあまり行われていないが、この様な散乱過程を考えることは重要であると考えられる。

価電子帯励起子は、励起エネルギーが小さくなると、共鳴ラマン散乱でも通常のラマン散乱過程でも幅広になり弱くなる。特に、 $h\nu_{\text{Raman}} = 3.6 \text{ eV}$  のところにある価電子帯の  $X_{4V}$  から伝導帯の  $X_{1C}$  への価電子帯励起子では、はっきりしている。この事実は、仮想状態で  $X_{1C}$  内殻励起子から離れて X 成分が弱くなるとともに他の波数ベクトル  $k$  成分が仮想状態に混じり、運動量の保存則が破れていることを示している。

また、吸収とラマン散乱は、Table 3-1-1 の右の欄ようにふつうの光散乱では補足しあう選択規則に従う。シリコンの場合、Table 3-1-1 のように  $T_{1g}$  でラマン活性、吸収不活性、 $T_{1u}$  でラマン不活性、吸収活性となっている。

Figure 3-1-10 に(a)ラマンスペクトルと(b)Phillips等<sup>10)</sup>の誘電関数の虚部  $\epsilon_2(\omega)$  で表されたバンド間吸収スペクトルを同じエネルギースケールで示して比較した。ラマンスペクトルの強い  $X_{4V}$  に対応する  $\epsilon_2(\omega)$  は弱く構造は見取れない。これに対し、ラマンスペクトルの弱い  $X_{4V}$  に対応する  $\epsilon_2(\omega)$  は強くはっきりした

構造が見取れる。

Figure 3-1-10 から軟 X 線領域でも可視領域の場合のようにラマン散乱と双極子遷移が相補的になっていることが分かる。 $X_{4V}$  価電子帯から  $X_{1C}$  伝導帯への遷移はつねにラマン活性で、全対称遷移ある。他方、 $X_{4V}$  価電子帯から  $X_{1C}$  伝導帯への遷移は吸収活性でありラマン不活性である。それにもかかわらず  $X_{4V}$  価電子帯が共鳴ラマン散乱の場合に現れていた。これは、この共鳴状態でバンドの選択則が破れたために強度が増加したと考えられる。しかし、通常のラマン散乱過程になると選択則が強くなり弱くなったと考えられる。

### 3-1-1 まとめ

Si2p-SXES 及び TPY を 18 K で測定した。過去に報告されているスペクトルよりも分解能のよいスペクトルが得られた。蛍光を担う緩和としてはバンド間の電子-電子散乱が支配的になっている。

さらに、Si2p-SXES の励起エネルギー依存性についても測定した。発光過程には一次過程である蛍光の他に二次過程である散乱があり、軟 X 線領域でバンド構造を反映した共鳴ラマン散乱が起こっていることが確認された。そこでは励起された電子と価電子帯正孔の間で波数ベクトル  $k$  が保存され、素励起として価電子帯励起子が放出される。散乱過程を励起子に着目して言い換えると、内殻励起子が価電子帯励起子になったと言える。

励起エネルギーが内殻吸収端より低い場合には、中間状態として仮想状態を経る、通常のラマン散乱が軟 X 線領域で起こっていることが分かった。この現象は本研究で初めて観測された。ここでも、素励起として価電子帯励起子が放出される。内殻励起子と価電子帯励起子の間に相互作用が、ラマン散乱過程において重要な役割をになっていると考えられる。

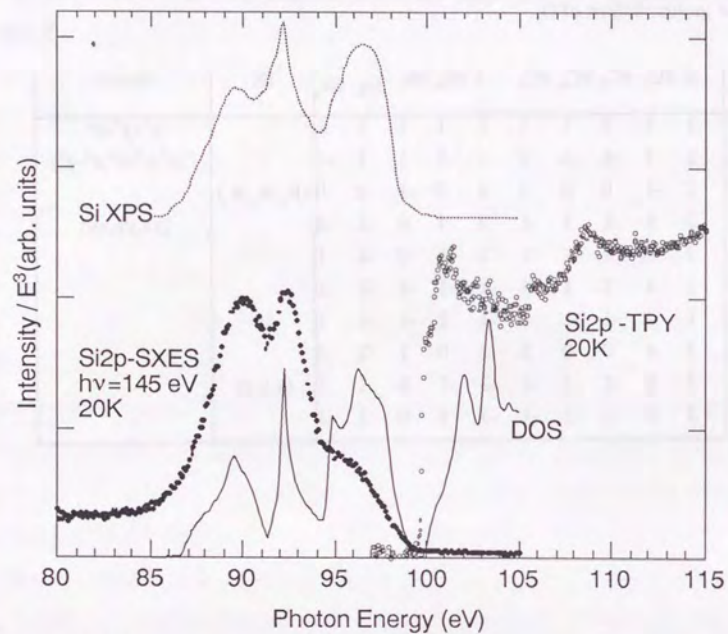
また、ラマン散乱と吸収の選択則の違いや、対称性の破れなどがなげに起因するかなど考えなければならない点も多い。内殻励起子の崩壊過程やエネルギー移動についてなど研究があり行われていない部分も多い。



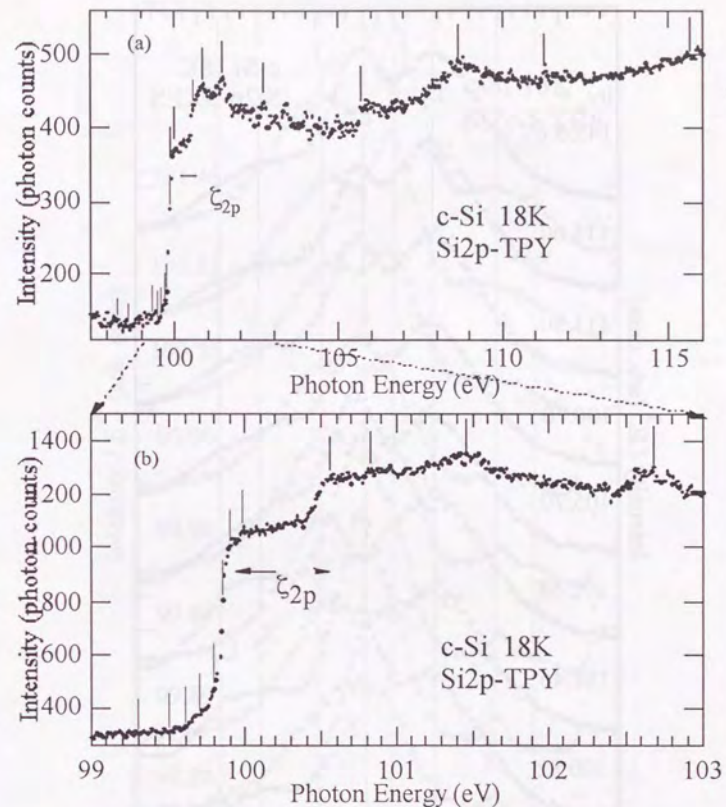
軟 X 線領域の光物性では、可視光の光物性の考え方がそのまま使える部分と、軟 X 線領域特有の考え方が必要な部分がある。実験に合わせて理論的研究が望まれる。

**Table 3-1-1**  
Factor group analysis of  $O_h$ .

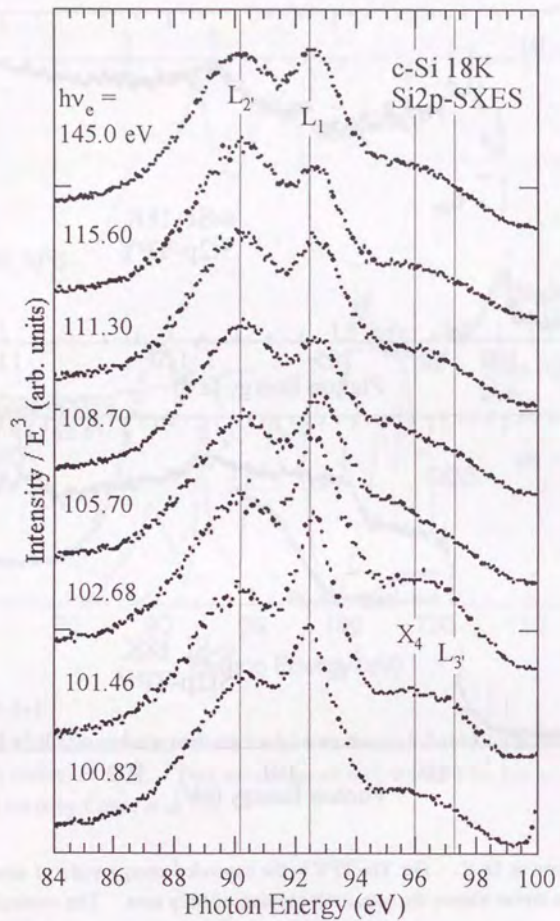
| $O_h$    | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_2$ | i  | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | IR                | Raman                     |
|----------|---|--------|--------|--------|--------|----|--------|--------|-------------|-------------|-------------------|---------------------------|
| $A_{1g}$ | 1 | 1      | 1      | 1      | 1      | 1  | 1      | 1      | 1           | 1           |                   | $x^2+y^2+z^2$             |
| $A_{2g}$ | 1 | 1      | -1     | -1     | 1      | 1  | -1     | 1      | 1           | -1          |                   | $(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$ |
| $E_g$    | 2 | -1     | 0      | 0      | 2      | 2  | 0      | -1     | 2           | 0           | $(R_x, R_y, R_z)$ |                           |
| $T_{1g}$ | 3 | 0      | -1     | 1      | -1     | 3  | 1      | 0      | -1          | -1          |                   | $(xz, yz, xy)$            |
| $T_{2g}$ | 3 | 0      | 1      | -1     | -1     | 3  | -1     | 0      | -1          | 1           |                   |                           |
| $A_{1u}$ | 1 | 1      | 1      | 1      | 1      | -1 | -1     | -1     | -1          | -1          |                   |                           |
| $A_{2u}$ | 1 | 1      | -1     | -1     | 1      | -1 | 1      | -1     | -1          | 1           |                   |                           |
| $E_u$    | 2 | -1     | 0      | 0      | 2      | -2 | 0      | 1      | -2          | 0           |                   |                           |
| $T_{1u}$ | 3 | 0      | -1     | 1      | -1     | -3 | -1     | 0      | 1           | 1           | $(x, y, z)$       |                           |
| $T_{2u}$ | 3 | 0      | 1      | -1     | -1     | -3 | 1      | 0      | 1           | -1          |                   |                           |



**Figure 3-1-1**  
 The SXES of silicon measure at excitation photon energy  $h\nu = 145$  eV (closed circles) and TPY (open circles) at 18 K. They are compared with the XPS by Ley *et al.* <sup>1)</sup>, and the total DOS curve by Cohen *et al.* <sup>2)</sup>.

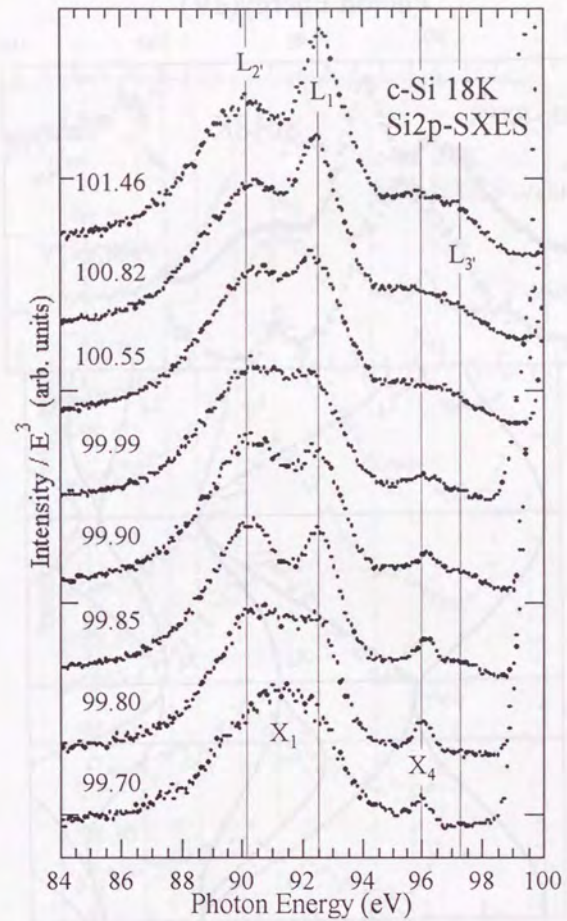


**Figure 3-1-2**  
 (a) TPY of silicon at 18 K. (b) The TPY in the expanded energy scale of abscissa <sup>10)</sup>. The  $\zeta_{2p}$  with an arrow shows the spin-orbit splitting of Si2p core. The vertical bars on TPY show the photon energy where the SXES were measured.



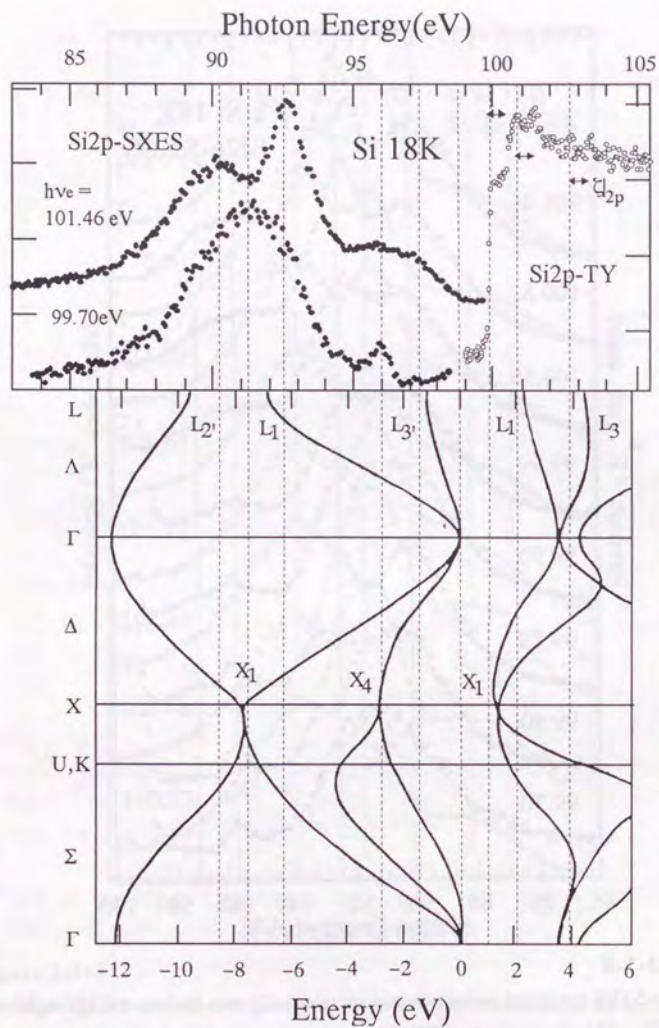
**Figure 3-1-3**

The Si2p-SXES measured at various photon energies that correspond to the excitation to the conduction band at 18 K. The abscissa is the SXE photon energy. The ordinate is the SXE intensity divided by the cube of the excitation photon energy.

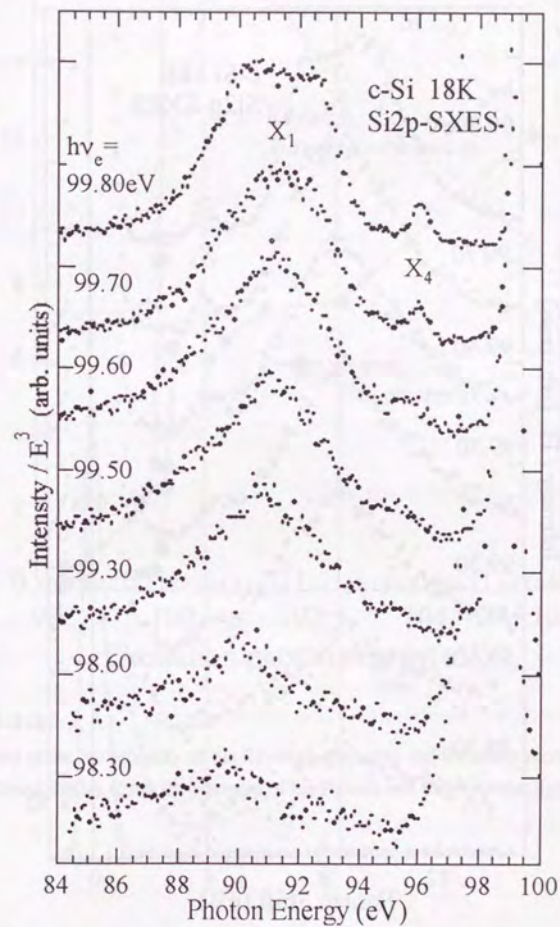


**Figure 3-1-4**

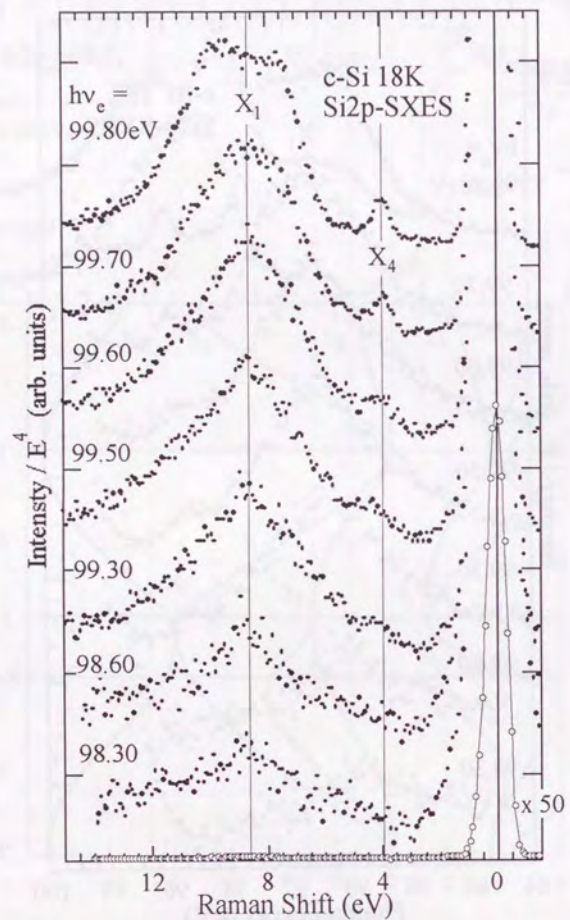
The Si2p-SXES measured various photon energies in 2p core-exciton energy region at 18 K<sup>10</sup>. The abscissa is the SXE photon energy. The ordinate is the SXES intensity divided by the cube of the excitation photon energy.



**Figure 3-1-5**  
 The Si2p-SXES measured at excitation photon energy  $h\nu_e = 101.46$  and  $99.70$  eV (closed circles) and TPY (open circles) in comparison with the band dispersion curve by Cohen *et al.*<sup>1)</sup>. Dotted lines are related with high-symmetry points of the band dispersion curve.

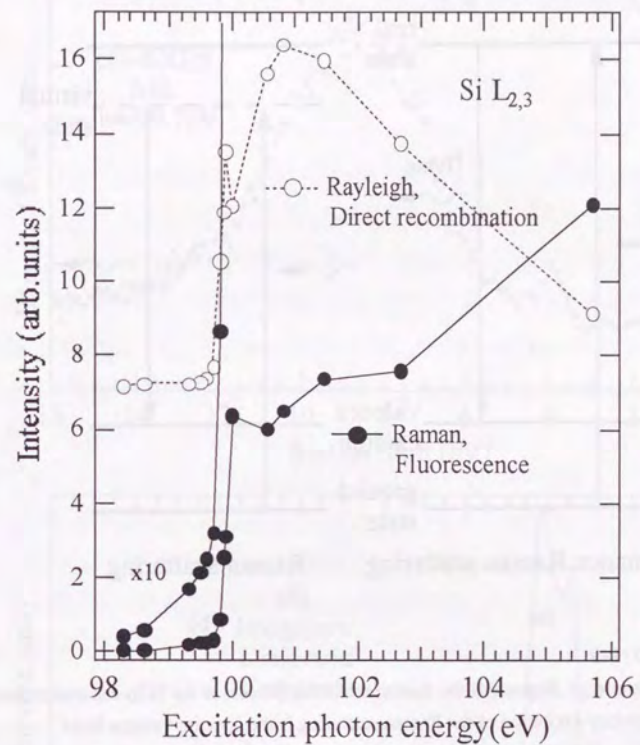


**Figure 3-1-6**  
 The Si2p-SXES measured various photon energies that correspond to the excitation to the virtual states below the 2p core-exciton at 18 K. The abscissa is the SXE photon energy. The ordinate is the SXES intensity divided by the cube of the excitation photon energy.



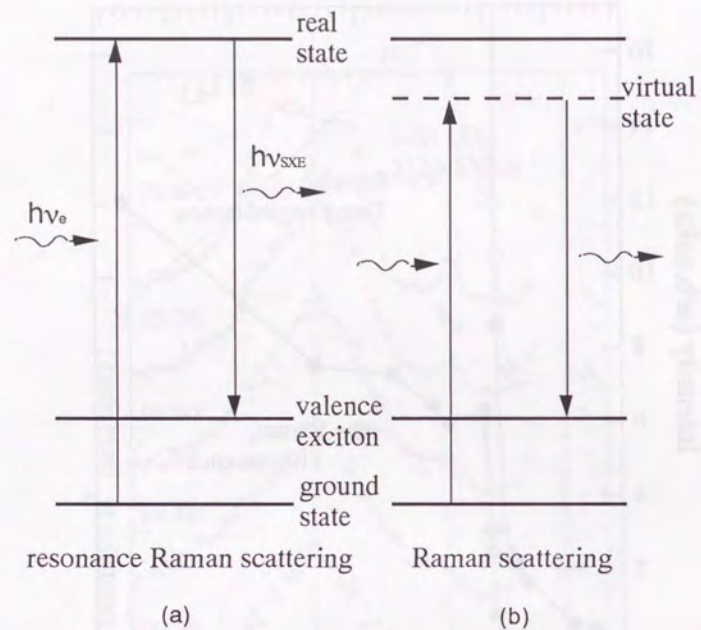
**Figure 3-1-7**

The Raman spectra of Si2p-SXES measured various photon energies in 2p core-exciton. The abscissa is the Raman shift energy that is the energy shift from the excitation energy. The ordinate is the Raman spectra's intensity divided by  $E^4$ .

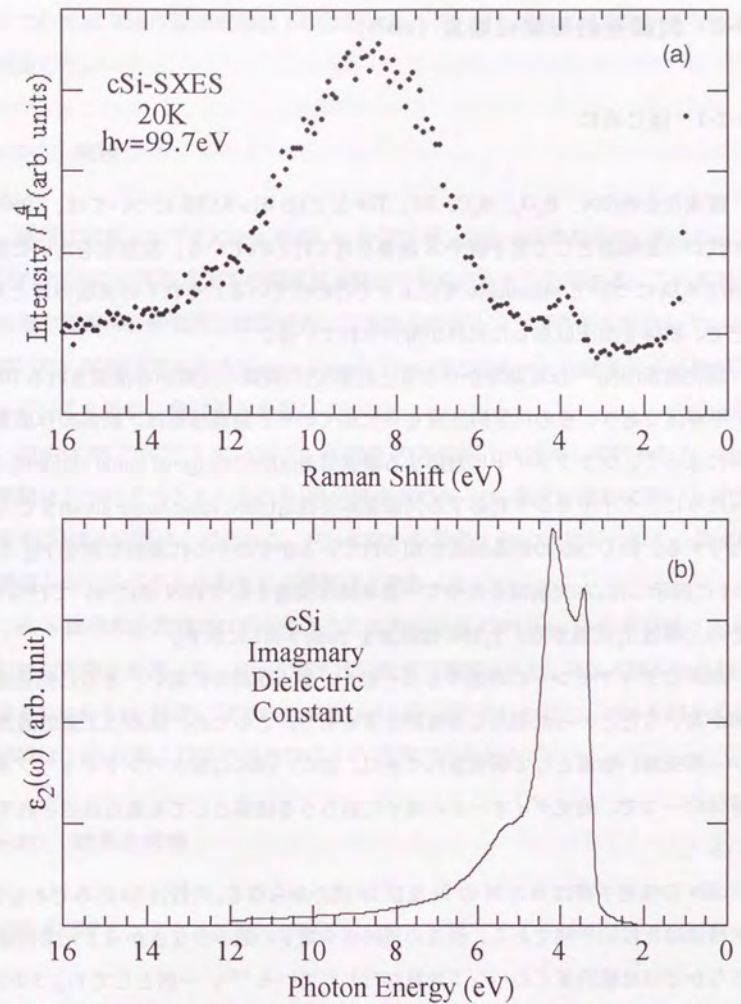


**Figure 3-1-8**

Open circles show the intensity of the Rayleigh scattering and the direct recombination light. Closed circles show the intensity of the Raman and fluorescence light.



**Figure 3-1-9**  
Schematic energy diagram of the Raman scattering process at the Si2p-exciton-region. The elementary excitation of the Raman scattering is the X-point valence band excitations. (a) Resonant Raman process which resonates to the  $X_{1c}$  core exciton and (b) the ordinary Raman process whose intermediate state is the virtual state.



**Figure 3-1-10**  
The Raman spectra of Si2p-SXES (a) measured at excitation photon energy  $h\nu = 99.70$  eV compared to imaginary part of the dielectric function (b) by Phillips *et al.* <sup>16)</sup>.

## 3-2 閃鋇亜鉛型窒化硼素 (cBN)

### 3-2-1 はじめに

硼素化合物(BN、 $B_2O_3$ 、 $B_4C$ 、BP、TiB など)のB1s-SXESについては、1960年代から励起源として電子銃やX線管を用いて行われている。放射光を用いた実験は $B_2O_3$ についてMuramatsu等によって行われている。それらの実験のほとんどで、粉体を加圧成形した試料が用いられている。

窒化硼素(BN)<sup>13)</sup>は周期率からみると炭素(C)の両隣の元素から構成されるIII-V半導体であり、その化学的性質もCに似ている。結晶構造は、結晶の作成条件によって、グラファイトに対応する層状構造(hBN: hexagonal boron nitride)をとったり、ダイヤモンドに対応する閃鋇亜鉛型構造(cBN: cubic boron nitride)をとったりする。いくつかの結晶構造が知られているがその中の代表的な例をFig. 3-2-4に図示した。本実験は其中で一番単純な構造をもつcBNのについて行った。その点群は $T_d$ に属する。 $T_d$ 群の指数表をTable 3-2-1に示す。

cBNはダイヤモンドに匹敵するほど硬く、融点が非常に高い、さらに熱伝導率が高いなどといった有用な物理的性質をもつ。このため、始めは工業的観点から興味深い物質として研究されてきた。また、cBNは特大バンドギャップ半導体の一つで、発光ダイオードの素子に成りうる物質としても最近注目されている<sup>3)</sup>。

cBNの価電子帯はBとNの2s及び2p成分からなる。内殻は1sのみであり電子構造は比較的単純である。構造の単純さや電子の数の少なさから2元素物質のなかでは比較的多くのバンド計算が行われている<sup>4-17)</sup>。一例としてFig. 3-2-2にXu等<sup>15)</sup>の計算による全状態密度と元素別の部分状態密度を示す。また、実験は反射、吸収、蛍光などが行われている<sup>18-25)</sup>。しかし、大きな単結晶試料の作成が難しかったためか、hBN<sup>26, 27)</sup>などと比べるとあまり研究されていない。

本研究では、試料に単結晶cBNを用いた。cBNを構成するBとNについて元素別に、B1s-SXESとTPY及びN1s-SXESとTPYについて測定を行った。B1s-SXES

についてはB1s内殻吸収端以下の励起エネルギーでも励起エネルギー依存性を測定した。

### 3-2-2 実験

試料は溶媒としてLiCabN<sub>2</sub>を用い、モリブデンのるつぼのなかで、約5 Gpa及び約2000 Kの高温高圧下の温度差溶媒法で合成されたものである。これを科学技術庁無機材料研究所、江良皓氏、三島修氏のグループ<sup>12, 28)</sup>から提供していただいた。試料の大きさは2 mm×2 mm×2 mmほどであった。微量な不純物が入っているためか、色は黄みを帯びていた。

B1s-SXESの測定はBL-19Bで、試料を30 Kに以下に冷却して行われた。測定時間は1つのスペクトルあたり30分間ほどであった。強度が極めて弱いとき(数10 CPS)は4時間ほどであった。N1s-SXESの測定はBL-2Bで行われた。測定時間は1つのスペクトルあたり2時間ほどであった。

軟X線発光分光器では回折格子として刻線密度1200 l/mmの曲率半径7 mの凹面回折格子を使った。N1s-SXESは二次光で測定された。B1s-SXESの分解能は0.8から1 eV程度、TPYの分解能は0.1 eV以下で行われた。N1s-SXESの分解能は1 eV程度、TPYの分解能は1 eV程度で行われた。

### 3-2-3 結果と考察

#### cBNのTPY

Figure 3-2-3(a)はcBNのB1s-TPYを、Fig. 3-2-1(b)はN1s-TPY示している。図中の数字及びアルファベットのついた縦線は、後でB1s-SXESとN1s-SXESを測定したエネルギーを示す。Figure 3-2-3(a)をみると $h\nu_c = 192$  eV付近に伝導帯の底から離れた鋭い構造(CE)が観られる。Figure 3-2-4に比較のためShin等<sup>25, 33)</sup>のTEYスペクトルを示した。下の3つはFig. 3-2-6(c)のa、b、cで測定された

CIS(Constant Initial State)スペクトルである。(TPYとTEYのCEの位置が1 eVほど異なっている。再実験の結果TPYの横軸が正しいことが確認されている。TEYの横軸がずれているのは分光器の校正の問題と思われる。)同じ図中に最近の計算結果の例としてXu等<sup>19)</sup>によるバンド計算による伝導帯の状態密度曲線を実線で示してある。

Figure 3-2-3(a)とFig. 3-2-4のスペクトル形状はCEを除いてよく似ている。一方、N1s-TPYのスペクトル形状は似ていない。B1s-TPYとTEYはそれぞれ伝導帯のB2p部分状態密度と全部分状態密度を反映している。このことから分かるように、伝導帯の成分がB2pが支配的である。Figure 3-2-2の部分状態密度の計算の結果とも合っている。

CE(Core Exciton)の構造はバンド計算には現れていない。CEはB1s→B2p遷移による内殻励起子によるものと考えられている。B1sからB2pへの遷移は原子に局在した励起は光学的に許容な遷移として起こり伝導帯の下に内殻励起子を作る。cBNのB1s内殻励起子についてはあまり知られていない。CEは幅が細く他から離れていることからこれを内殻励起子だとした。結合エネルギーは大変大きく2 eVほどもある。hBNのB1s内殻励起子についてはよく知られており、B1sの吸収端近傍の鋭い構造に対して同じように言われている<sup>26,27)</sup>。

一方、N1s-TPYにはB1s-TPYに観られたような鋭いピーク構造は観られない。これはバンド計算から言われているように、伝導帯の底の成分が主にB2pであることによっていと考えられる。

バンド計算の状態密度と比較するとCEの構造以外にも、計算では吸収端のところから状態密度が徐々に増えているが、測定では急峻に立ち上がっているなどの違いがある。Wentzcovith等<sup>12)</sup>はすでにエネルギーバンド計算は空の伝導帯の状態密度を再現しないと指摘している。

B1s-TPYのCEがTEYのCEに比べて強いのは、内殻励起子状態は直接再結合でレーリー散乱で崩壊してしまう過程が起きやすいからと考えられる。

Figure 3-2-5(a)にCE付近で詳細に繰り返して測定したB1s-TPYを横軸を拡大して示した。iからivの4つのスペクトルが示してある。これらは測定した時間が異なっている。iは測定を開始して一番始めに得られたスペクトルである。iiはしばらく放置された後、続けて測定されたもの、iiiとivは続けて測定を繰り返されたものである。スペクトルの強度は入射光強度で規格化されている。測定時間は1つのスペクトル当たり30分程度であった。(実際の測定は一日のうちに行われ、測定開始時間はiは03:15、iiは11:41、iiiは12:22、ivは12:59であった。)測定を終わらせた試料には茶色味を帯びた色が付いていた。

iでは $h\nu_e = 192.1$  eVに肩をもつピークであったのに対し、ivでは形が丸みを帯び、 $h\nu_e = 192.6$  eV付近が盛り上がってきている。iiの形はiと比べるとやや鋭さに欠けるが、形は良く似ている。iiiはivほどではないが、ピークの形が丸くなり、高エネルギー側も盛り上がってきている。

B1s内殻に局在していた電子がB2pに遷移を起こしたとき結晶の受けるポテンシャルは突然変わる。この際生じるエネルギーは電子の光学的遷移と同時にフォノンとして放出される。一般に、これによって、本来の吸収線(ゼロフォノン線)のほかに、フォノンの影響を受けたサイドバンドが高エネルギー側に現れる。サイドバンドの強度比はガウス分布に従う<sup>30)</sup>。

CEの形状について考えるために、ガウス型関数の重ね合わせによるフィッティングを行った。その結果をFig. 3-2-5(b)に示す。それぞれのガウス型関数を点線で、重ね合わせたものを実線で示した。内殻励起子の構造は1本のピークではなく、いくつかのピークが重なり合わさったものであることが分かる。それぞれのA、B、Cにはガウス分布に従うよう、の強度比は1、 $S$ 、 $\frac{S^2}{2}$ 、幅は $\alpha$ 、 $\alpha+\beta$ 、 $\alpha+2\beta$ の関係をもたせてある。A、B、Cのピークの間隔は一定にしてある。ここで $S$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ はフィッティングパラメーターである。DとEのパラメーターは独立になっている。

A、B、Cの構造は、本来1つのピークとして現れるはずの内殻励起子構造が有限の温度の状態ではフォノンサイドバンドを持ったために現れていると考えら



れる。また、測定時間が長くなるに従ってだんだん幅が広がっている。このような測定は高いエネルギー領域で高分解能が必要なため他に例はあまりなく研究は進んでいない。

Eの構造は測定時間が長くなっていくに従ってはっきりしてくる。この変化は測定の際に試料に強い放射光が照射され続けたためにラディエーションダメージが起き色中心ができたためと考えられるが、その原因はよく分からない。Dの構造の起源についてもEの構造と同じような原因が考えられるがよく分からない。

### cBNのSXES

Figure 3-2-6に(a)B1s-SXES ( $h\nu_e = 200.74$  eV)、(b)N1s-SXES ( $h\nu_e = 440.0$  eV)、(c)PES ( $h\nu_e = 188.4$  eV)<sup>29</sup>を示した。Figure 3-2-6(a)(b)の励起エネルギーは吸収端より十分高いので、蛍光スペクトルに相当する。B1s-SXESはB2p部分状態密度を、N1s-SXESはN2p部分状態密度を、PESは全状態密度を反映する。Figure 3-2-6(c)中の実線はXu等<sup>15)</sup>のバンド計算による全状態密度である。

光電子スペクトルには2次電子によるバックグラウンドが重なる。Figure 3-2-6(c)に示されたPESはすでにこれが差し引かれている。SXESとPESの幅の違いは双方の装置分解能の差によるところが大きい。内殻正孔ポテンシャルなど、そのほかの効果などは小さいとしてここでは議論しない。

バンド幅は別として価電子帯の状態密度の形状を覗く。全体としては、 $E_B = 8$  eV及び $E_B = 20$  eV付近にピークを持つ2つの構造に分かれている。 $(E_B$ : 結合エネルギー)また、 $E_B = 9$  eV付近はこぶになっている。バンド計算では $E_B = 9$  eV付近の構造は鋭いピークである。PESでこぶになっていることの一つの説明としてはライフタイムブロードニングが挙げられている<sup>17)</sup>。

Figure 3-2-6をみるとB2p成分は価電子帯全体に広がっていて、N2p成分は価電子帯の上部に片寄っていることが分かる。バンド計算からは価電子帯の下部は主にN2s成分からなっていることが言われているが、N1s-SXESではN2sの

部分状態密度は観えない。PESは全状態密度を反映する。しかし、B成分とN成分を比べるとイオン化断面積の大きいNの様子をより反映する。PESの価電子帯の深い(高結合エネルギー)部分はsバンド、価電子帯の浅い(低結合エネルギー)部分はspバンドである。

Figure 3-2-7(a)にB1s-TPYと励起エネルギー $h\nu_e = 194.16$ 及び $220.75$  eVで励起されたB1s-SXESを示す。 $h\nu_e = 194.16$  eVはB1s内殻吸収端近傍である。 $h\nu_e = 220.75$  eVのスペクトルは吸収端より十分高くで励起されており蛍光スペクトルに相当する。同様に、Fig. 3-2-7(b)にN1s-SXESと励起エネルギー $h\nu_e = 403.2$ 及び $440.0$  eVで励起されたN1s-SXESを示す。 $h\nu_e = 403.2$  eVはN1s内殻吸収端近傍である。 $h\nu_e = 440.0$  eVのスペクトルは吸収端より十分高くで励起されており蛍光スペクトルに相当する。図中左がSXE、右がTPY、下が実線がXu等<sup>15)</sup>のバンド計算によるB2p及びN2pの部分状態密度である。点線で示してあるのはローレンツ幅 $(0.1 + 0.1E_B)$  eV、ガウス幅0.1 eV及び0.05 eVで幅をつけたものである。バンド計算の価電子帯と伝導帯の端は、それぞれのSXESの端と合わせて描かれている。SXESと比べると計算の幅は狭くなっている。密度汎関数に基づく計算は原理的には系の励起状態だけにしか適応できない。半導体や絶縁体でのバンドギャップがLDA法では過小に評価されることはすでに議論されている。バンド計算の横軸を約1.12倍するとよく合うように見える。

Si2p-SXESとTPYのときと同じようにSXESとTPYは同じ横軸上に描かれている。測定からcBNのバンドギャップは6.2 eVと得られた。これは紫外反射の測定から報告されている間接バンドギャップの大きさにほぼ一致している<sup>21, 22)</sup>。Figure 3-2-7から見積もったcBNのバンドギャップとバンド幅をTable 3-2-2に示した。

また、Fig. 3-2-7(c)はバンド計算のエネルギー分散曲線である。伝導帯と価電子帯の端は別々にSXESとTPYの端に合わせてある。Figure 3-2-7中に(c)中の状態密度の高い点(特にL、 $\Gamma$ 、X点)に点線を引いた。価電子帯ではアルファベッ

トで、伝導帯では数字で、表記した。B1s-と N1s-SXES の特徴的な構造にも対応する点線を引き同じ名前を付けた。伝導帯については N1s-TPY の I、III、IV、V、VI、VII が、それぞれ B1s-SXES の 1、6、8、12、19、23 にほぼ対応している。

Si の場合蛍光を担う緩和は、主にバンド間の電子-電子散乱に起因すると考えられた。しかし、cBN はバンドギャップが約 6.2 eV と大きく、バンド間の電子散乱は起こりにくいと考えられる。実際に、Fig. 3-2-7(a)(b)を観ても、Si2p-SXES に観られたような低エネルギー側の尾はほとんど観られず、電子散乱がスペクトルに現れていないことが分かる。

一方、B1s-TPY の内殻励起子構造にはフォノンサイドバンドが観られた。これは、内殻正孔ができた励起状態が緩和する際、フォノンが放出されていることによっている。cBN の場合は蛍光を担う緩和としては格子緩和を考えることが重要であると考えられる。

Figure 3-2-7(a)(b)の SXES からすでに分かるように SXES は励起エネルギー依存性がある。Figure 3-2-3(a)の TPY につけられた縦線で示した励起エネルギーで測定したときの B1s-SXES のいくつかを Fig. 3-2-8 に示した。各スペクトルの左側の数字(アルファベット)は Fig. 3-2-7(a)中のものと対応しており、励起エネルギーを表している。各スペクトルの強度は、測定時間と励起光の強度で規格化されている。伝導帯の底付近の励起エネルギー( $h\nu_e = 194.16$  eV の付近)を挟んで B1s 内殻電子が伝導帯へ励起された場合と、伝導帯の下へ励起された場合とに分けられる。この付近で SXES の強度は極端に変化している。まず、伝導帯へ励起した場合について考え、後に伝導帯の下へ励起した場合について考える。

#### cBN の軟 X 線共鳴ラマン散乱

内殻電子を伝導帯へ励起した場合の SXES の励起エネルギー依存性を、B1s 及び N1s の両方について測定した。Figure 3-2-9(a)にいろいろなエネルギーで測

定された B1s-SXES を Fig. 3-2-9(b)に N1s-SXES を示した。各スペクトルの左側の数字は Fig. 3-2-3(a)(b)の TPY に付けられた数字に対応している。励起エネルギーが吸収端からあまり離れていないときには、Si2p-SXES で観られたように、バンド構造を反映して共鳴散乱などの現象が起こると考えられる。しかし、発光スペクトルには蛍光成分が混じっている。励起エネルギーが内殻電子を内殻吸収端より十分高い状態へ励起できるだけ大きいとき得られる得られるスペクトルは、共鳴などの現象を含まない蛍光スペクトルである。

今回の測定では B1s-SXES については  $h\nu_e = 220$  eV、N1s-SXES については  $h\nu_e = 440$  eV で励起したスペクトルを蛍光成分だけのスペクトルとした。Figure 3-2-9(a)(b)のそれぞれのスペクトルから蛍光スペクトルを差し引いたものが、Figure 3-2-10(a)(b)である。励起エネルギーを表す数字の隣にある括弧内の数字は蛍光スペクトルを何倍してから差し引いたかを示している<sup>29)</sup>。この差スペクトルは SXES から非共鳴部分を引いたものであり、共鳴成分の励起エネルギー依存性を表している。

Figure 3-2-10(a)の B1s-SXES で 1 は 1s 内殻を伝導帯の底に励起されたものであり、C の構造が鋭く現れている。励起エネルギーが 8、17、21、23 のときにもこの構造は強くなる。また、価電子帯下端 A は 6 及び 10 で、B は 12 及び 13 で、励起されたときに強く現れる。一方、Fig. 3-2-10(b)の N1s-SXES についてみると、構造 A は III で、B は V で、C 及び D は IV で励起されたときに強調されて現れる。

スペクトルの励起エネルギー依存性の起源について考えるために、Fig. 3-2-11 に Fig. 3-2-7(c)を少し描き変えたものを図示する。内殻電子を励起した様子を上向き矢印で、価電子帯が内殻に遷移する様子を下向き矢印で示した。入射光は  $h\nu_e$ 、発光は  $h\nu_{SXE}$  で表した。また、白丸で正孔、黒丸で電子を表した。網になっている線は、内殻電子がどこに励起されたかを表している。幅  $\Delta E$  は励起エネルギーの不確定さの幅を表している。この幅は励起光の分光器の分解能や内殻のライフタイムブロードニングによる。網線が分散曲線を横切っているときは

励起されたところに状態にがあることを示している。分散曲線の傾斜が急なところを横切っている場合は状態が少ないので発光は弱くなり、逆になだらかなときは状態が多いので発光が強くなる。

例えばこの図では、B1s 内殻を伝導帯の底の  $X_{1c}$  点に励起したとき、価電子帯の  $X_{sv}$  点が遷移し強く現れていることが図右の矢印の組によって図示されている。B1s-SXES の 1 はこれに対応している。B1s-SXES の 12 の場合は伝導帯の底の  $L_{1c}$  点に励起したとき、価電子帯の  $L_{sv}$  点が強く現れている。これは図左の矢印の組で表されている。N1s-SXES の場合はもっとはっきりしている。I の  $X_{1c}$  と IV の  $X_{3c}$  で励起したとき、C の  $X_{sv}$  が強く現れている。また、V の  $L_{1c}$  に励起したとき、 $L_{sv}$  が強く現れている。B1s-SXES と N1s-SXES の結果は互いに無矛盾になっている。

内殻電子が励起光によって伝導帯の底付近に励起されると、伝導帯の底の成分は X 点なので励起された電子の波数ベクトル  $k$  は X 点の対称性をもつ。このとき内殻正孔に価電子帯から電子が遷移する際、価電子帯には正孔がつくられる。励起された電子の波数と正孔の波数が独立なら蛍光による発光となる。他方、この過程が 1 つであったとき、価電子帯の X 点の電子が遷移して発光が起こる。このとき両者の波数ベクトル  $k$  が一致しエネルギーも保存される。このことから、内殻電子が伝導帯へ励起されたときの SXES の励起エネルギー依存性は 2 光子過程である共鳴ラマン散乱の過程によるものと考えられる。この過程では、入射光  $h\nu_i$  が内殻電子を伝導帯に励起するとともに、価電子帯の電子が  $h\nu_{SXE}$  の光を放出して内殻正孔に遷移している。伝導帯に残った電子と価電子帯の正孔で素励起として価電子帯励起子がつくられる。エネルギーダイアグラムは Si2p-SXES でみた Fig 3-1-9 と同じになっている。

スペクトル 1 では鋭くみえていた  $X_{sv}$  の構造は励起エネルギーを高くしていくと、強度が少し小さくなって幅が広がっていく。さらに励起エネルギーが高くなると、再び強度が大きくなる。これは伝導帯の底への内殻電子が励起された場合は状態密度が高いので強く共鳴が起こるが、励起エネルギーが大きくな

ってバンド分散曲線の途中を横切るようになると共鳴が弱くなり幅が広がり、再び状態密度の高い点に励起されるようになると強度は増大するが、いくつかの点からの共鳴が混じって幅が広がると説明できる。

これまで十分に高い励起エネルギーで励起したスペクトルは蛍光スペクトルに相当すると言ってきた。実際には十分な緩和過程を経た蛍光スペクトルでない。励起エネルギーを高くして、バンドの折り返しが繰り返され全ての対称性の共鳴が平等に起こっている領域に内殻電子が励起されていれば、スペクトルは実質的に蛍光スペクトルと同じになるということを指していた。

このような共鳴過程については、すでに述べた Si2p-SXES の他にでは Ma 等<sup>31,32)</sup>がダイヤモンドについて報告している。しかし、cBN のような化合物においては本実験が初めてである。

この共鳴現象を利用すると構成成分ごとに価電子帯と伝導帯の対称性の一致する点を決定することができる。特に化合物半導体などでバンド計算が難しくなるような場合でも、計算を殆ど利用することなしに構成成分ごとの対称性の高い点を決定できる強力な手段として利用できる。

Table 3-2-3 に共鳴ラマン過程を利用して決定した、構成成分ごとの対称性の高い点を示した。比較のため最近 Surh 等<sup>17)</sup>によって行われた GW 近似によるバンド計算の結果も一緒に示している。バンドギャップについては大変よく一致している。ほかの点についてもほぼ合っていると見える。GW 近似によるバンド計算の有効性が実験によって示されたと言える。

#### cBN の軟 X 線ラマン散乱

つぎに、内殻電子を伝導帯の下へ励起した場合について考える。Figure 3-2-5(a) の TPY の縦線(アルファベット)はその励起エネルギーを示す。測定した B1s-SXES を Fig. 3-2-12 に示した。図中の数字は励起エネルギーを表している。Figure

3-2-12 中の一番上のスペクトルは Fig. 3-2-7(a)で示したのと同じ十分に高いエネルギーで励起して得られた蛍光のスペクトル(強度は5分の1にされて示されている)である。

内殻電子が伝導帯の底に励起された  $h\nu_e = 193.87 \text{ eV}$  のスペクトルは先に述べたように価電子帯の  $X_{sv}$  点が共鳴した発光したスペクトルである。吸収端以下の伝導帯の状態密度のないところの励起エネルギーでも B1s-SXES が得られている。励起エネルギーを下げていくとこの  $X_{sv}$  のピークは、幅が広くなりながら、励起エネルギーの変化分だけ低エネルギー側へシフトしている。

この発光過程について考える。この発光はピークがX点の形を残しながらシフトしている。よって、伝導帯の底のX点の対称性と同じに波数が保存されていると考えられる。先に述べた伝導帯の対称性の高いところへ励起した共鳴ラマン散乱に似た過程が起こっていると考えられる。ピークがシフトしていることから、Si2p-SXES のときと同じように、B1s-SXES でも入射光によって励起された電子は伝導帯の下にできた仮想準位を中間状態として経て、素励起としてX点の価電子帯励起子を放出する通常のラマン散乱過程が起こっていることが分かる。

Figure 3-2-13 は Fig. 3-2-12 を励起エネルギーからのシフト量で書き直したものである。このとき横軸はラマンシフトエネルギーになる。図中の点線で示した  $h\nu_{\text{Raman}} = -11.7 \text{ eV}$  位置でスペクトルを励起エネルギーによらず整理できることがわかる。励起エネルギーが下がるにつれピーク強度が弱くなり幅が広がるのは、励起された電子が伝導帯の底から離れるにつれてX点以外の波数ベクトル  $k$  が仮想状態に混じるため波数ベクトル  $k$  の保存則が破れるためと考えられる。

N1s-SXES の伝導帯の下へ励起した場合の測定は、もともとの共鳴ラマン散乱のスペクトル強度が弱かったため事実上不可能であった。伝導帯の底の主成分が B2p であることを考えると、N1s-SXES の場合は B1s-SXES で観られる様なラマン過程は観測されないと考えられる。

Figure 3-2-14 に(a)ラマンスペクトルと(b)Yokohama 等<sup>23)</sup>によるバンド間吸収ス

ペクトル  $\epsilon_2(\omega)$  を同じエネルギースケールで示す。Si2p-SXES の場合でもすでに述べたが、ラマン散乱と吸収とは、互いに補足しあう選択規則に従う。cBN の場合は Table 3-2-1 から分かるように、 $T_4$  群の場合ラマン活性と双極子活性はともに  $T_2$  の対称性になり、区別することはできない部分がある。Figure 3-2-14(b) では約 6 eV の所からスペクトルが立ち上がっているが、そこでのラマンスペクトル弱い。これに対し、Fig. 3-2-14(a)の強い 12 eV 付近の構造は Fig. 3-2-14(b)でも強く現れている。

さらに、ラマン散乱過程と内殻励起子の関係について考える。Figure 3-2-4 の下側に CIS が示されている<sup>25)</sup>。それらはともに内殻励起子に共鳴している。Figure 3-2-15 に内殻電子が励起子状態に励起されたときにできた正孔の崩壊過程のダイヤグラムを図示した。

光電子分光の場合励起エネルギーの大きいとき、1s 内殻正孔の崩壊は主に KVV Auger による。K は内殻レベル、V は価電子帯を表す。これは Fig. 3-2-15(b) のように sp バンドから励起子状態へのシェークアップ過程が起こっている場合と、Fig. 3-2-15(c) のように直接遷移を含むようなシェークアップ過程がおこっている場合がある。Figure 3-2-15(a) のように励起子状態が作られた場合は、B1s 励起子のところで干渉効果によって a、b、c の構造の CIS 強度は急激に変化し増大する。

ところが、B1s-SXES の場合、励起エネルギーを変化させても、Fig. 3-2-8 のように励起子の所で顕著な強度変化はない。内殻が励起子状態に励起されたとき、殆どは Fig. 3-2-15(c) のように直接再結合で発光するレーリー散乱になってしまう。結合エネルギーが大きいことから内殻励起子は強く局在していると考えられる。これに対し、終状態で放出される価電子帯励起子はバンドに広がっている。このため、互いに重なりが極めて小さくなり B1s-SXES では内殻励起子に共鳴しないと考えられる。

#### 3-2-4 まとめ

cBNについてB1s-SXESとTPY及びN1s-SXESとTPYを測定した。それぞれの2p部分状態密度を測定した。それらは、光電子分光の結果と一致した。B1s-TPYに現れる内殻励起子構造にはフォノンサイドバンドが確認された。cBNの蛍光を担う緩和は格子緩和が重要な役割を担っていると考えられる。

B1s-SXES及びN1s-SXESの励起エネルギー依存性の測定を行った。その結果B、Nの元素別にバンド構造に共鳴する、共鳴ラマン散乱が観測された。また、これを利用して価電子帯と伝導帯について状態密度の高い点を見積もった。バンド計算でGW法が良い結果を与えていることが分かった。

励起エネルギーが内殻吸収端より低いとき、B1s-SXESにおいて中間状態として仮想状態を経る通常のラマン散乱が起きていることが明らかになった。このシリコンと同じように、ダイヤグラムはFig. 3-1-9(b)のように考えられる。Siのラマン散乱の場合には内殻励起子に共鳴する現象が観られた。しかし、cBNのラマン散乱においては共鳴する現象は観られなかった。Si2p-SXESに観られるラマンの散乱とcBNのB1s-SXESにみられるラマン散乱とで、内殻励起子と価電子帯励起子の間に相互作用が異なっていることは、ラマン散乱過程を考える上において重要な役割な問題と思われる。

B1s-TPYには鋭く内殻励起子が現れ、さらにフォノンサイドバンドも観測された。蛍光がラマン散乱に変わっていく過程において、フォノンがなんらかの重要な役割を担っていると考えているが詳しいことは分からない。

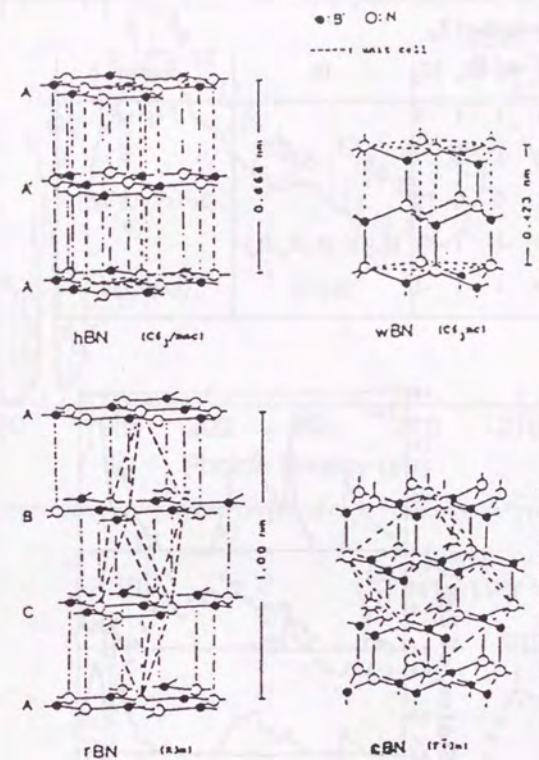


Figure 3-2-1  
Crystal structure of various boron nitride<sup>1, 2)</sup>.

Table 3-2-1

Factor group analysis of  $T_d$ .

| $T_d$ | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6S_4$ | $3C_2$ | IR        | Raman                     |
|-------|---|--------|--------|--------|--------|-----------|---------------------------|
| $A_1$ | 1 | 1      | 1      | 1      | 1      |           | $x^2+y^2+z^2$             |
| $A_2$ | 1 | 1      | -1     | -1     | 1      |           |                           |
| E     | 2 | -1     | 0      | 0      | 2      |           | $(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$ |
| $T_1$ | 3 | 0      | -1     | 1      | -1     | $(x,y,z)$ | $(R_x, R_y, R_z)$         |
| $T_2$ | 3 | 0      | 1      | -1     | -1     | $(x,y,z)$ | $(xz, yz, xy)$            |

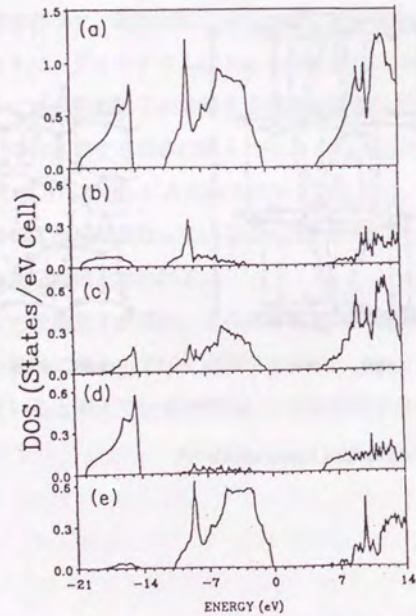


Figure 3-2-2

The calculated DOS and PDOS of cBN by Xu *et al.*<sup>15)</sup>. (a) Total, (b) B2s, (c) B2p, (d) N2s, (e) N2p.

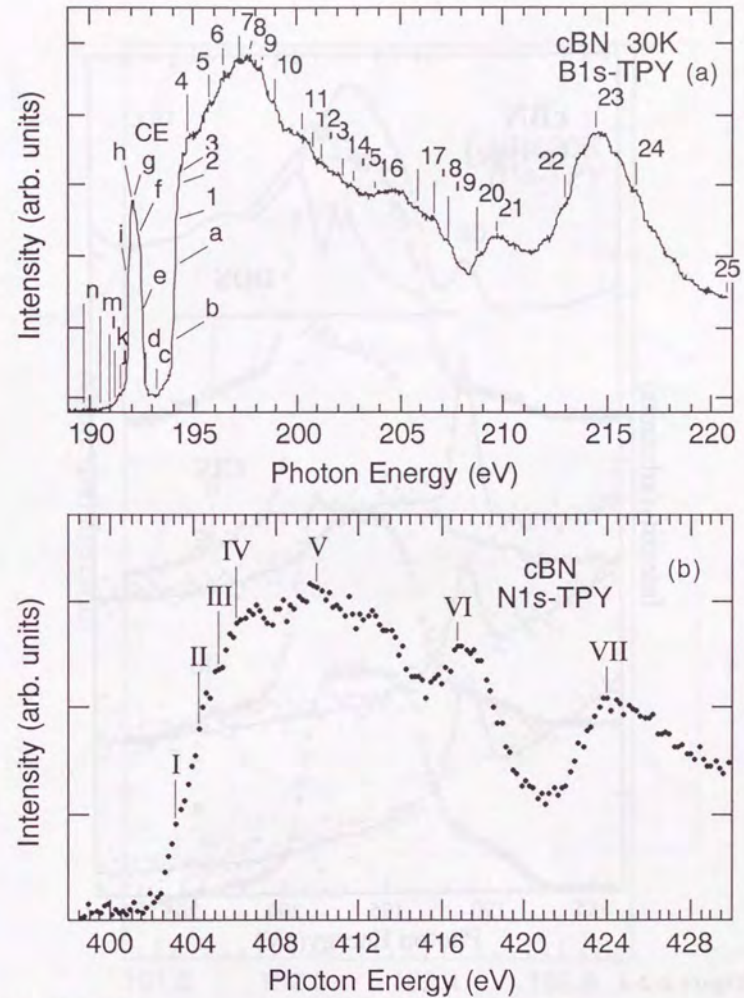
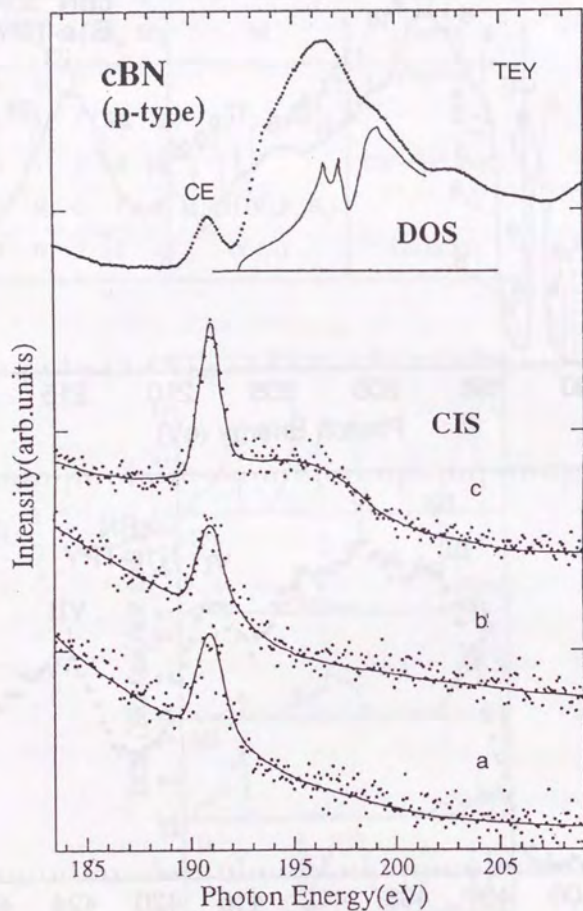


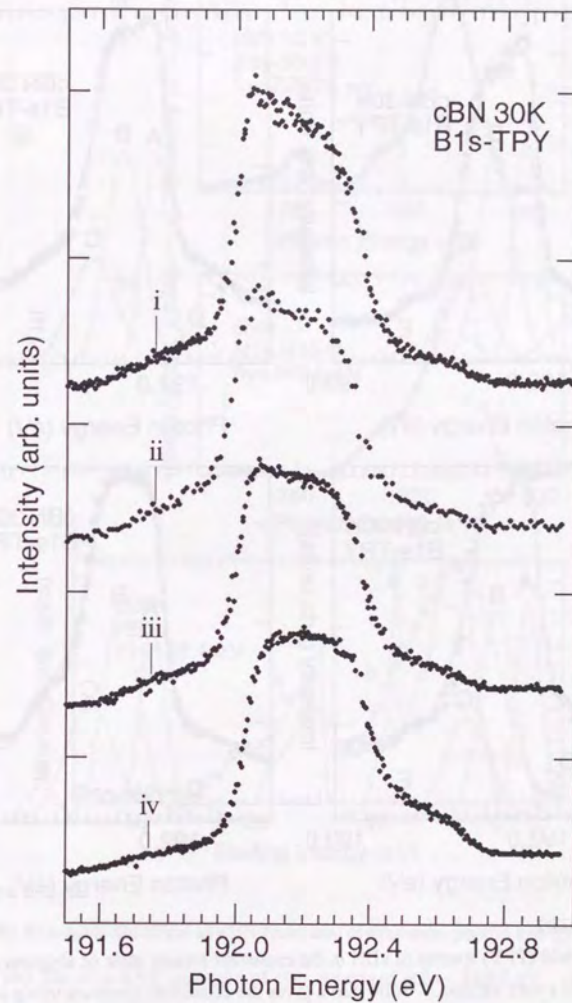
Figure 3-2-3

Total photon yield (TPY) spectra of cBN in the region of the 1s core absorption. (a) B1s-TPY at 20 K and (b) N1s-TPY. The B1s-core-exciton line is designated as CE in the figure. The vertical bars (with numbers and alphabet) show the photon energies where the SXES were measured.



**Figure 3-2-4**

Total photoelectron yield (TEY) spectrum of cBN<sup>25)</sup> in the region of the B1s absorption and the unoccupied energy-band DOS curves are shown in the upper part. The B1s-core-exciton line is designated as CE in the figure. The CIS spectra for the a, b and c feature in the valence-band PES are shown in Fig. 3-2-6(c). The solid lines are the guided for eyes.



**Figure 3-2-5(a)**

Total photon yield (TPY) spectra of cBN in the expanded energy scale of abscissa around region of the B1s core exciton. i: 03:15, ii: 11:41, iii: 12:22, and iv: 12:59.

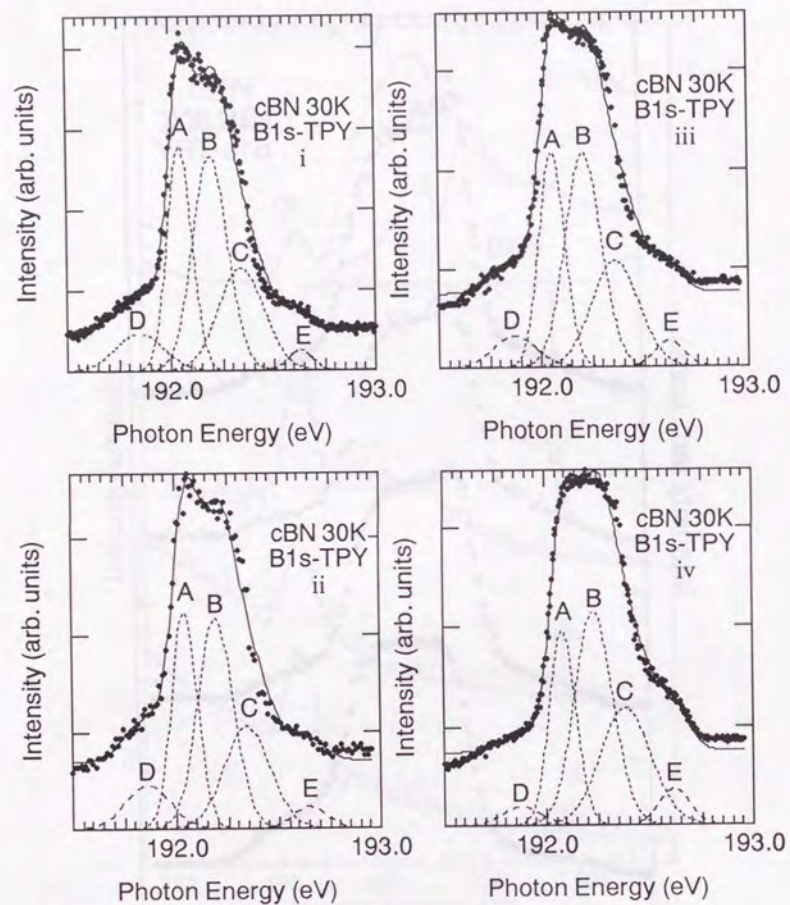


Figure 3-2-5(b)

Total photon yield (TPY) spectra of cBN in the expanded energy scale of abscissa around region of the B1s core exciton. Solid curve gives the calculated spectrum using a superposition of Gaussian functions. Dashed curves are compartments of each Gaussian function.

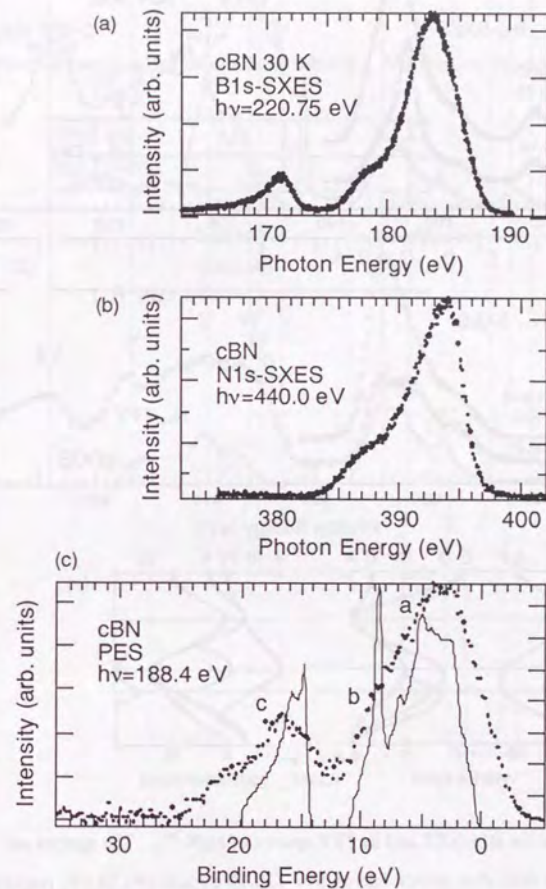
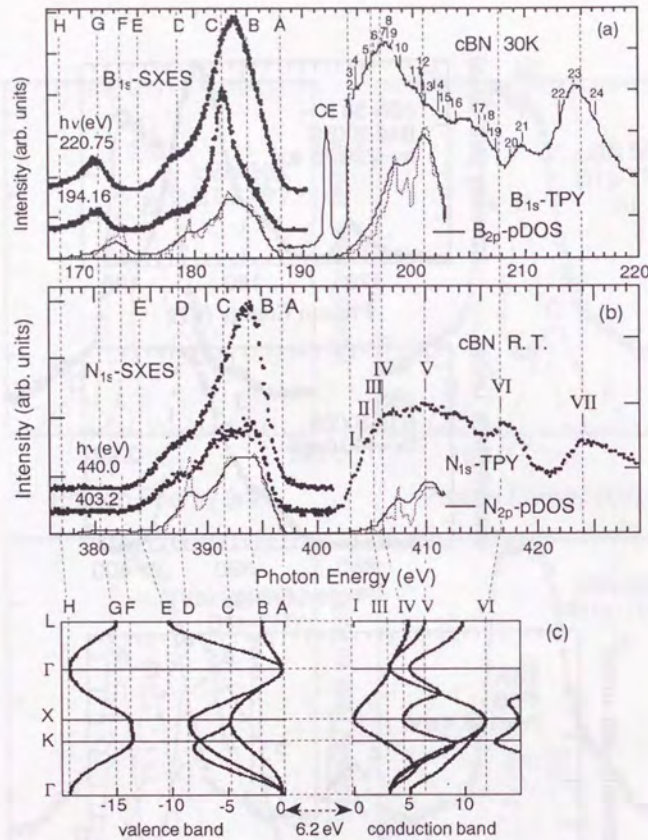


Figure 3-2-6

(a) The B1s-SXE spectrum of cBN measured at excitation photon energy  $h\nu = 220.75$  eV. (b) The N1s-SXE spectrum of cBN measured at  $h\nu = 440.0$  eV. (c) The valence-band photoelectron emission spectrum of cBN measured at  $h\nu = 188.4$  eV. Solid line shows the occupied energy-band DOS curve by Xu *et al.*<sup>15)</sup>





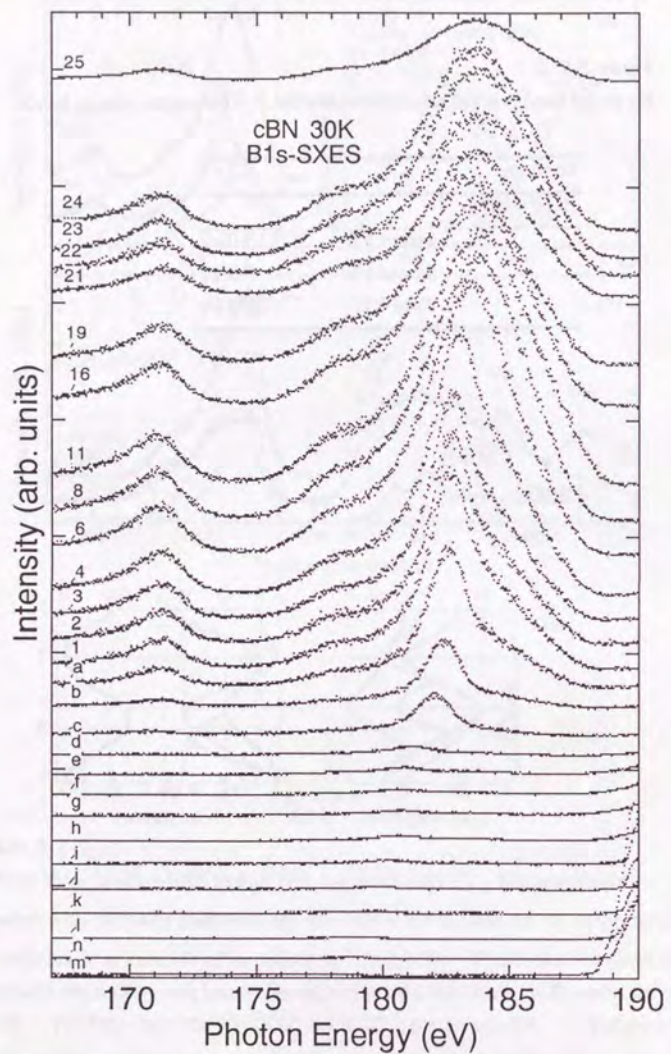
**Figure 3-2-7**

(a) Dots show the B<sub>1s</sub>-SXE and its TPY spectra of cBN<sup>29)</sup>. The spectra are measured with excitation photon energy  $h\nu = 220.75$  eV and 194.16 eV, respectively. The solid line is an example of the calculated B<sub>2p</sub>-PDOS. The dashed line shows the convoluted partial DOS with Lorentzian and a Gaussian functions. CE means the core-exciton. (b) Dots show the N<sub>1s</sub>-SXE and its TPY spectra of cBN. The spectra measured with excitation energy  $h\nu_e = 440.0$  eV and 403.2 eV, respectively. The solid line is an example of the calculated N<sub>2p</sub>-PDOS. The dashed line shows the convoluted PDOS with Lorentzian and a Gaussian functions. (c) The band dispersion curve calculated by Xu *et al.*<sup>15)</sup>.

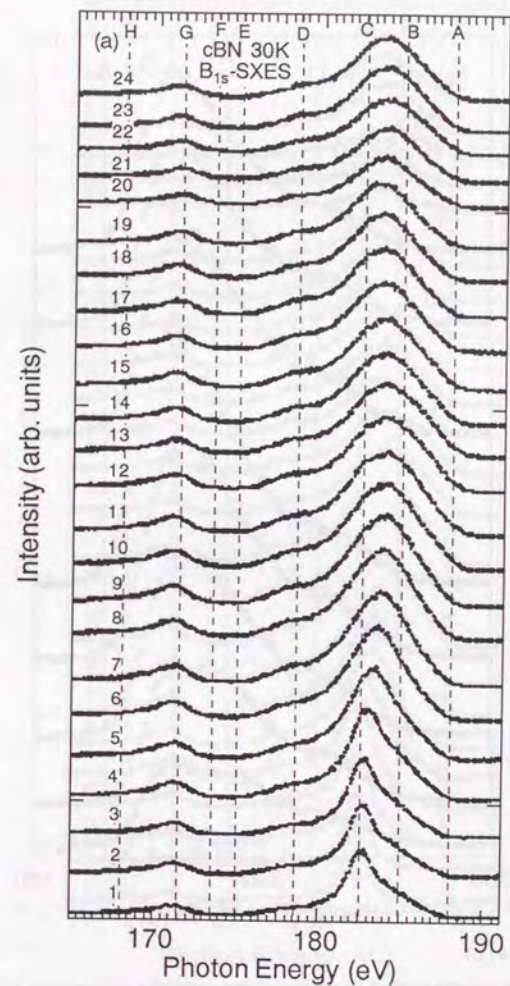
**Table 3-2-2**

Measured band gap and band widths of cBN. VB respects valence band.

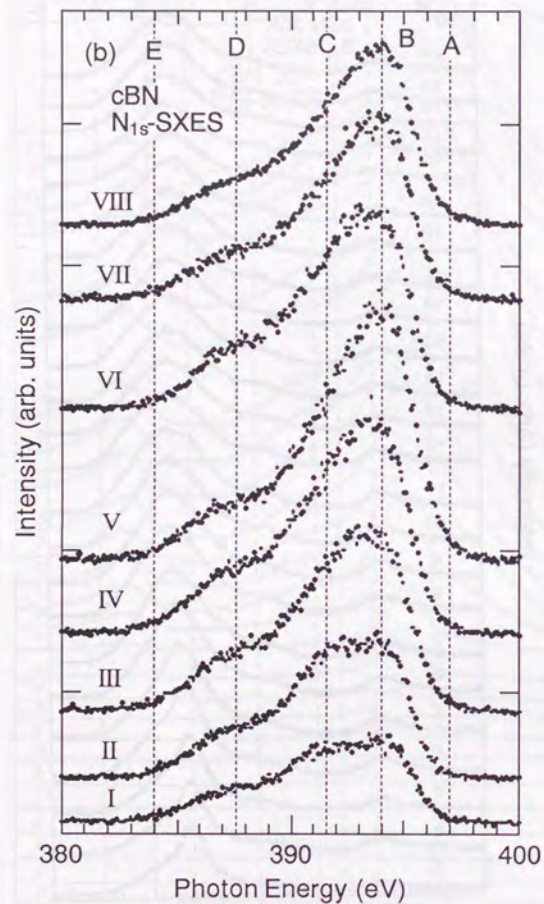
|             |         |
|-------------|---------|
| Band gap    | 6.2 eV  |
| Band widths |         |
| Upper VB    | 13.0 eV |
| Lower VB    | 5.5 eV  |
| Total VB    | 20.0 eV |



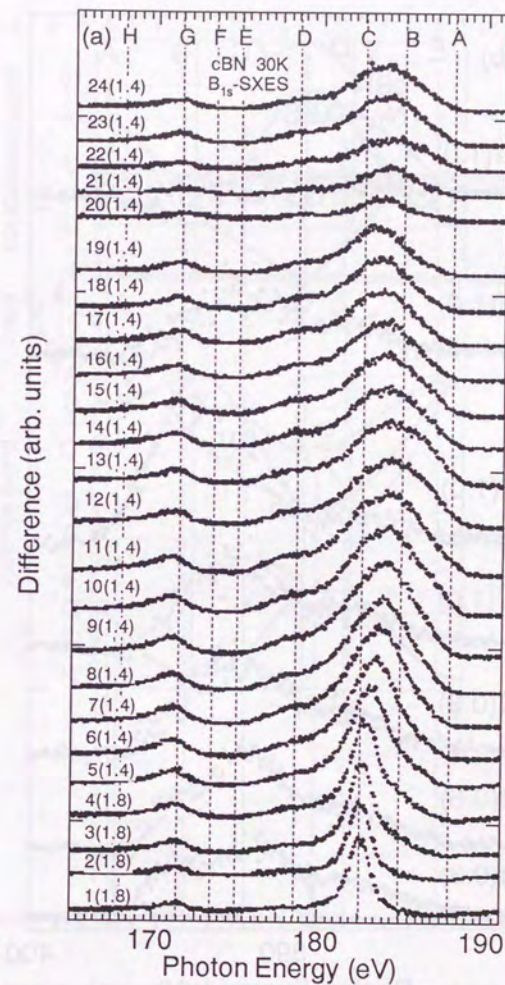
**Figure 3-2-8**  
 The B1s-SXE spectra excited by various photon energies at 30 K. The numbers are indicated on the left-hand sides of the each spectrum is the excitation photon energies which correspond to that in Fig 3-2-3(a).



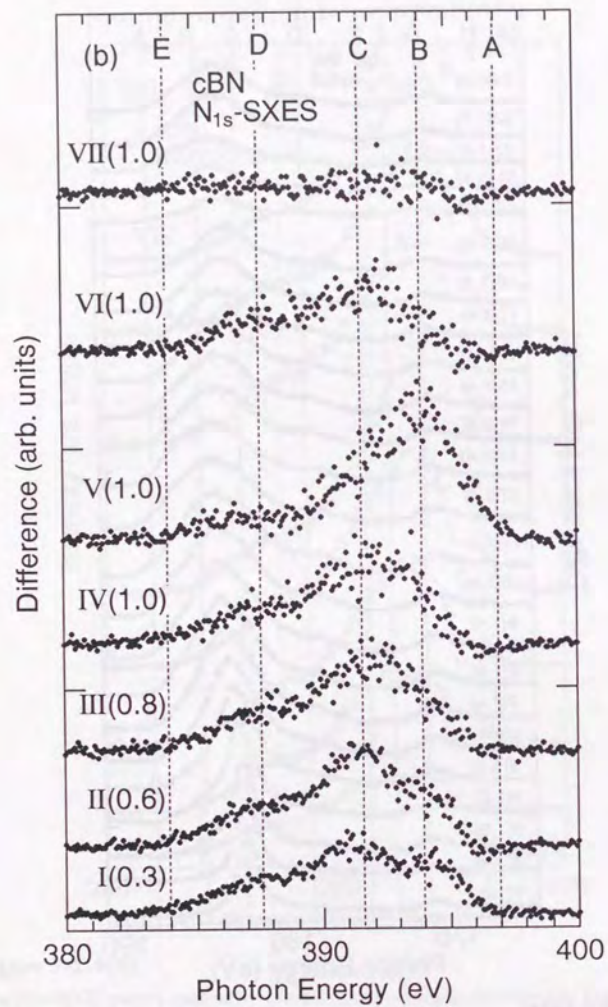
**Figure 3-2-9(a)**  
 The B1s-SXE spectra excited by various photon energies numbered in Fig. 3-2-7(a). The numbers are indicated on the left-hand sides of the each spectrum is the excitation photon energies which correspond to that in Fig. 3-2-7(a).



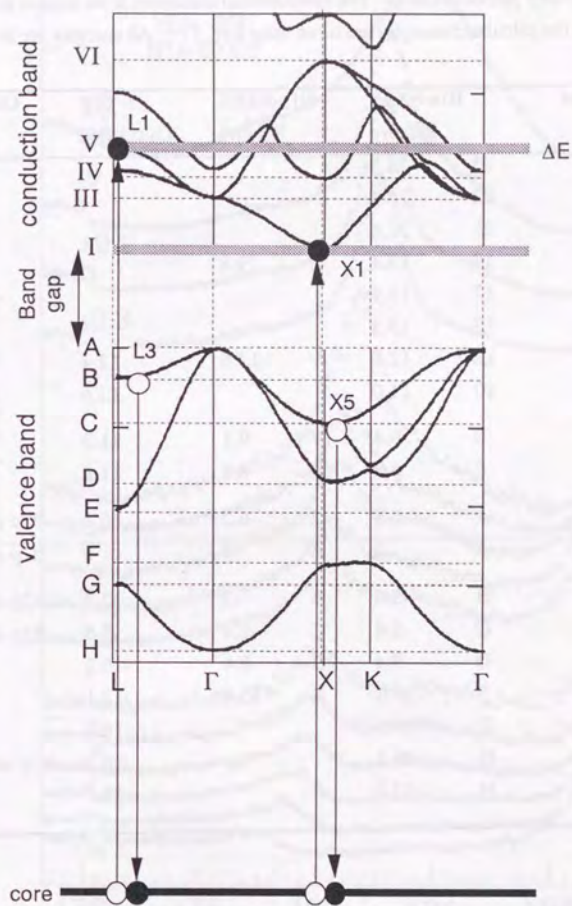
**Figure 3-2-9(b)**  
 The N1s-SXE spectra excited by various photon energies numbered in Fig. 3-2-7(b). The numbers are indicated on the left-hand sides of the each spectrum is the excitation photon energies which correspond to that in Fig. 3-2-7(b).



**Figure 3-2-10(a)**  
 The B1s-SXE difference spectra were subtracted by the spectrum measured at excitation photon energy  $h\nu = 220.75 \text{ eV}^{29)}$ .



**Figure 3-2-10(b)**  
 The N1s-SXE difference spectra were subtracted by the spectrum measured at excitation photon energy  $h\nu = 440.0 \text{ eV}$  <sup>29)</sup>.

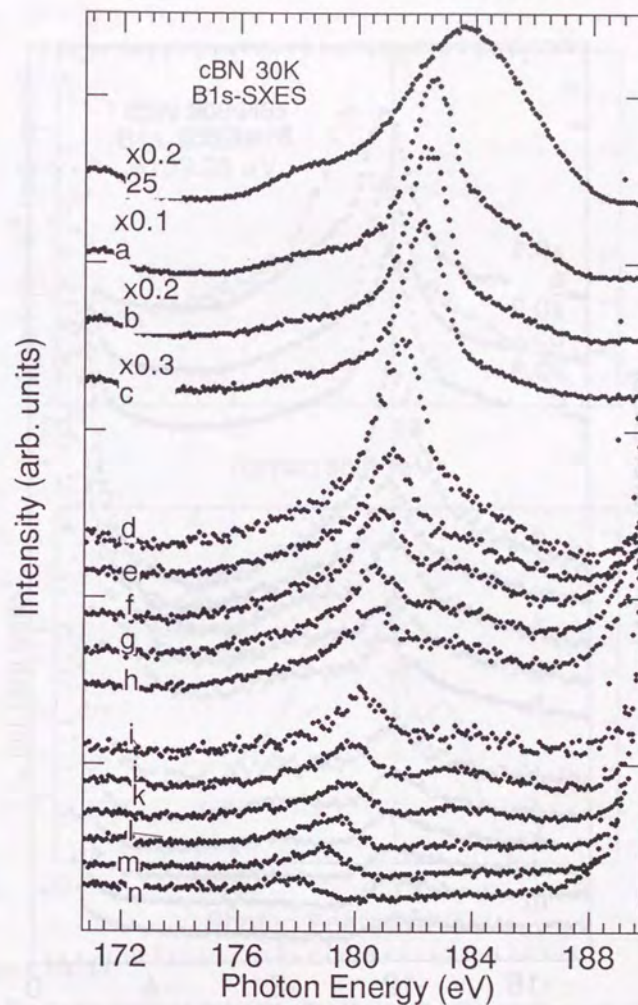


**Figure 3-2-11**  
 Schematic illustration of resonant Raman process. The incident photon exciting from the 1s core level to the conduction band is indicated by  $\uparrow$  and the photon emitted by core decay is indicated by  $\downarrow$ .  $\Delta E$  represents the energy spread in initial excitation. Closed and open circles represent electron and hole, respectively.

**Table 3-2-3**

High-symmetry points of cBN. The valence-band maximum is set to zero in relative energy. The calculated energies are taken from Ref. 17. All energies are in eV.

| Assignment      | B1s-SXES |          | N1s-SXES |          | GW Calculation | Component      |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------------|----------------|
|                 | Relative | Relative | Relative | Relative |                |                |
| $X^c$           | 23       | 26.5     |          |          |                |                |
| $L^c$           | 22       | 25.1     |          |          |                |                |
| $X^c$           | 21       | 21.8     |          |          |                |                |
| $X^c$           | 19       | 19.4     | VI       | 19.8     |                |                |
| $X^c$           | 17       | 17.9     |          |          |                |                |
| $L_3^c$         | 13       | 13.3     |          |          |                |                |
| $L_1^c$         | 12       | 12.8     | V        | 13.0     | 12.4           |                |
| $\Gamma_1^c$    | 10       | 11.0     |          |          | 12.6           |                |
| $X_3^c$         | 8        | 9.8      | IV       | 9.1      | 11.3           |                |
| $\Gamma_{15}^c$ | 6        | 8.2      | III      | 8.2      | 11.4           |                |
| $X_1^c$         | 1        | 6.2      | I        | 6.2      | 6.3            | B2p dominant   |
| $\Gamma_{15}^v$ | A        | 0        | A        | 0        | 0              | B2p dominant   |
| $L_3^v$         | B        | -3.0     | B        | -3       | -2.2           | N2p dominant   |
| $X_5^v$         | C        | -5.4     | C        | -5.4     | -5.5           | B2p dominant   |
| $X_3^v$         | D        | -9.4     | D        | -9.4     | -10.2          |                |
| $L_1^v$         | E        | -13.0    | E        | -13.0    | -12.1          |                |
| $X_1^v$         | F        | -14.5    |          |          | -16.9          |                |
| $L_1^v$         | G        | -16.5    |          |          | -18.5          | N2p negligible |
| $\Gamma_{15}^v$ | H        | -20.0    |          |          | -23.1          |                |



**Figure 3-2-12**

The B1s-SXE spectra excited by various photon energies. The numbers are indicated on the left-hand sides of the each spectrum is the excitation photon energies which correspond to that in Fig. 3-2-3(a).

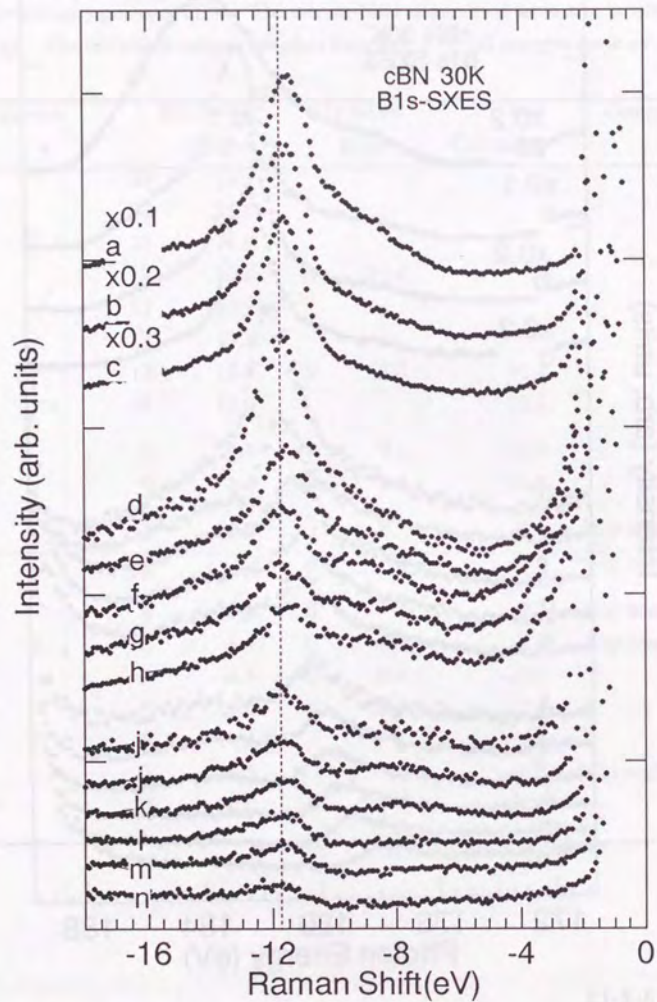


Figure 3-2-13

The Raman spectra of cBN in the energy region below conduction-band. The abscissa is the Raman shift energy that is the energy shift of from the excitation photon energy.

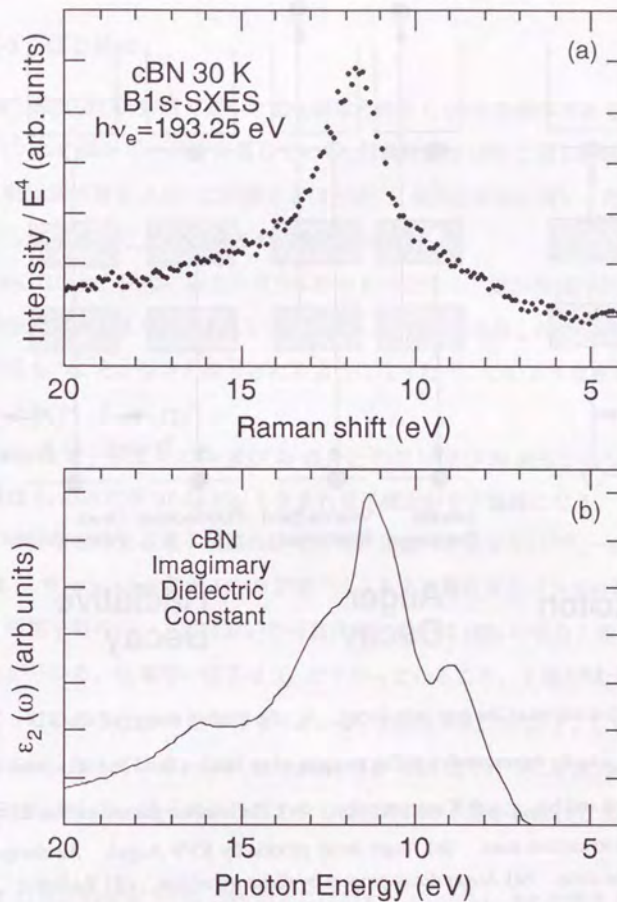


Figure 3-2-14

(a) The Raman spectra excited at  $h\nu_e = 193.25$  eV. (b) The imaginary part of dielectric constant by Yokahama *et al.*<sup>23)</sup>.

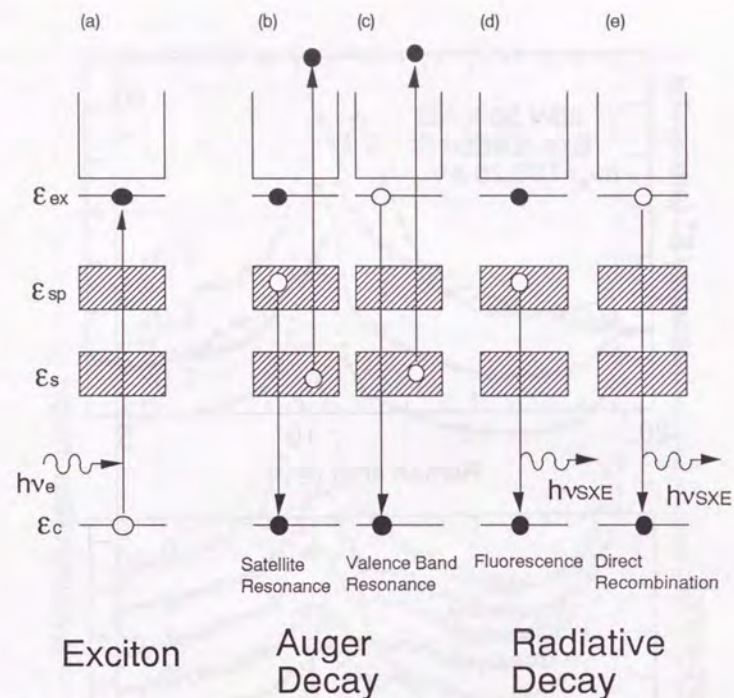


Figure 3-2-15

Schematic illustrations of the core hole decay.  $\epsilon_{ex}$ : the binding energy of the B1s exciton.  $\epsilon_{sp}$ ,  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_c$ : representative binding energies of sp band, s band and B1s level.  $h\nu_e$ : excitation and  $h\nu_{SXE}$ : soft X-ray emission. (a) The incident photon excites B1s core electron to exciton state. (b) Auger decay process by KVV Auger. An electron leaves exciton state. (c) Auger decay process by direct transition. (d) Radiative decay by fluorescence. (e) Radiative decay by direct recombination.

### 3-3 磷化硼素 (BP)

#### 3-3-1 はじめに

磷化硼素(BP)は前章で述べた窒化硼素と同じく III-V 半導体である。周期率表でいうと P は N の一段下に属している。結晶構造は cBN と同じ閃鋅亜鉛型をとる。物理的性質も  $\beta$ -SiC に匹敵するほど硬く、融点が非常に高い、間接型バンドギャップをもつなど cBN のそれと似ている。

cBN の場合と同様に融点の高さ(>2700 K)などから、試料作成が困難だったため物性研究はあまり行われていなかった。近年 BP を利用したデバイスが工業的有用をもつことが示され注目されるようになった<sup>1)</sup>。このような事情も cBN のそれと似ている。

BP の価電子帯は B の 2s 及び 2p 成分と P の 3s 及び 3d 成分からなる。cBN の内殻は 1s のみだが BP は P2p も含まれ電子構造がやや複雑になる。このためバンド計算などによる電子状態の研究は cBN に比べると少ない<sup>2-8)</sup>。一例として Fig. 3-3-1 に Wentzcovitch 等の LCAO 計算<sup>9)</sup>による全状態密度とバンド分散曲線を示す。価電子帯のバンド幅は狭いが分散曲線の様子は cBN の場合と類似していることが分かる。伝導帯の様子は  $X_{3c}$  が下がっていること、下端が  $X_c$  に近い  $\Delta_{min}$  になっているなど cBN とは異なっている。Figure 3-3-1 では、 $\Gamma$ 、L も伝導帯の下端に近くなっている。近年、Hernandez 等が LDA 法で行った分散曲線<sup>9)</sup>を、Fig. 3-3-2(c)に示した。彼らによると  $\Gamma$  や L は伝導帯の下端から離れて  $\Delta_{min}$  になっている。

BP の光学的測定<sup>9,10)</sup>は cBN ほどには行われていない。BP の蛍光 X 線分光は電子銃を励起源に用いて、B1s-SXES が 1960 年代に報告されている。そのスペクトルは分解能が悪くほとんど構造が観られない。

cBN の B1s-と N1s-SXES 及び TPY の測定では、共鳴ラマン散乱を利用して状態密度の対称性の高い点を見積もることができた。これを応用して BP でも B1s-及び P2p-の SXES 及び TPY の測定を行い、実験から状態密度の高い点を見積も

った。

### 3-3-2 実験

試料は横浜国立大学工学部、熊代幸伸教授によって、 $\text{BBr}_3$ と $\text{PCl}_3$ を原料として気相エピタキシャル法でシリコン基板上にBPを育成されたものを、提供していただいた<sup>9)</sup>。試料はアルコールで超音波洗浄してから真空内セットされた。

測定はBL-3Bで行われた。測定時間は1つのスペクトル当たり、B1s-SXESで30分程度、P2p-SXESで1.5時間程度であった。軟X線発光分光器の回折格子は刻線密度1200 l/mm、曲率半径7 mの凹面回折格子を用いた。SXESとTPYの分解能は1 eV程度であった。

### 3-3-3 結果と考察

#### BPのSXESとTPY

Figure 3-3-2にBPのSXESとTPYをバンド計算と比較して示す。Figure 3-3-2(a)の黒丸はB1s-SXESを白丸はB1s-TPYを表す。SXESの下のスペクトルはB1s吸収端近傍の $h\nu_e = 190$  eVで、上は吸収端から離れた $h\nu_e = 210$  eVで測定された。 $h\nu_e = 210$  eVのスペクトルは蛍光スペクトルに相当する。TPY上に付けられた数字はFig. 3-3-3に示すB1s-SXESを測定した励起エネルギーを示す。

Figure 3-3-2(b)の黒丸はP2p-SXESを白丸はP2p-TPYを表す。SXESの下のスペクトルはP2p吸収端近傍の $h\nu_e = 131.1$  eVで、上は吸収端から離れた $h\nu_e = 165$  eVで測定された。 $h\nu_e = 165$  eVのスペクトルは蛍光スペクトルに対応する。TPY上に付けられた数字はFig. 3-3-4(a)に示すP2p-SXESを測定した励起エネルギーを示す。

Figure 3-3-2(c)はHernandez等<sup>9)</sup>によるバンド分散曲線を示す。価電子帯と伝導帯の分散曲線の端とSXESとTPYの立ち上がりの位置が合うように並べた。分散曲線図中に引かれた破線は分散曲線上の状態密度の高いところを通っている。

Figure 3-3-2(a)(b)に対応すると考えられる光子エネルギーのところにも波線を引いてある。価電子帯上の破線についてはAからFのアルファベットで名前付けをした。

B1s-SXESではB2pの部分状態密度を、P2p-SXESではP3s、3d部分状態密度を観測することができる。B1s-SXESから価電子帯でB2p成分が全体に広がりながら、上部で支配的になっていることが分かる。Fに対応する構造はcBNのB1s-SXESにも観られた。BPの構造Fは構造B、Cに比べ相対強度が弱く、sバンドとの混成が小さいことが分かる。

また、P2p-SXESから価電子帯でP3s、3d成分が混成して広がっていることがわかる。P2p-SXES低エネルギー側はP3s成分が支配的である。Fの構造は低エネルギー側に長く尾を引いている。これはSi2p-SXESと同じようなバンド間の電子-電子散乱によっていると考えられる。SXESとバンド計算と比べるとcBNの場合と同じように計算のバンド幅が狭くなっているのがわかる。

TPYのスペクトルについては、B1s-TPYとP2p-TPYともにcBNのB1s-TPYにみられたような鋭い励起子構造はみられない。しかし、B1s-TPYの伝導帯の底が迫り出すように立ち上がっている。このことから、Siなどのように伝導帯の底に非常に近いところにB1s内殻励起子ができていると考えるられる。

また、SXESとTPYのBPのバンドギャップは2.1 eVと見積もられる。Figure 3-3-2(a)(b)から見積もられたバンドギャップ及びバンド幅をTable 3-3-1にまとめた。バンド計算から言われていたように、これらの値はcBNの値より小さくなっている。

#### BPの軟X線共鳴ラマン散乱

Figure 3-3-3にいろいろな励起エネルギーで測定したB1s-SXESを示す。スペクトルの形が見やすいように、最大強度がほぼ同じになるようにしてある。図左に書かれた数字は、Fig. 3-3-2(a)のTPY上に付けられたものに一致し、その



励起エネルギーで測定されたことを示す。(VII は  $h\nu_e = 210 \text{ eV}$ )

cBN の時と同じように図の下の方から、励起エネルギーが低く内殻電子は伝導帯の下付近に励起されたもので、上に行くにしたがって励起エネルギーが大きくなり、内殻吸収端から離れていく。

I のスペクトルでは C の構造がはっきり現れている。II のスペクトルでは B の構造が強く現れている。励起エネルギーが大きくとスペクトル全体が丸みを帯びてくる。

Figure 3-3-4(a) にいろいろな励起エネルギーで測定した P2p-SXES を示す。スペクトルの形が見やすいように、F の強度がほぼ同じになるようにしてある。図左に書かれた数字は、Fig. 3-3-2(b) の TPY 上に付けられたものに一致し、その励起エネルギーで測定されたことを示す。(6 は  $h\nu_e = 165 \text{ eV}$ ) 図の下の方から、励起エネルギーが低く内殻電子は伝導帯の下付近に励起されたものである。上に行くにしたがって励起エネルギーが大きくなって内殻吸収端から離れていく。励起エネルギーが低いときスペクトルにレーリー散乱の裾がかぶってしまっているため A の様子は分からない。

スペクトル 1 のスペクトルでは 2 に比べると C の構造がはっきり現れている。また、1 では他の構造に比べて B の強度が弱くなっている。励起エネルギーが大きくなるにつれて B、C の強度が強くなりスペクトル全体の形は丸みを帯びてくる。

P2p-SXES については励起エネルギー  $h\nu_e = 165 \text{ eV}$  で測定したスペクトルを共鳴成分のない蛍光スペクトルとして各スペクトルから差し引いたものを、Fig. 3-3-4(b) に示す。図左の励起エネルギーを示す数字の隣の括弧された数は、差し引くときに  $h\nu_e = 165 \text{ eV}$  のスペクトル強度に掛けた値を示す。ここで新たに F の両隣の破線に  $F_1$ 、 $F_2$  の名前付けをしておく。

1 のスペクトルでは C、E、F の構造がよく見えている。1 から 4 まで通して F の構造は他の構造と比べよく見えている。これは、もともと P3s 成分が F のところで多いためである。2、3 のスペクトルでは  $F_1$  の構造が、4 では  $F_2$  で強くな

っている。Figure 3-3-3 及び Fig. 3-3-4 の励起エネルギー依存性も cBN の場合と同じように、励起された電子と、価電子帯にできた正孔との間で波数ベクトル  $k$  が保存する、共鳴ラマン散乱によると考えられる。

バンド計算の結果を考慮しながら、BP の SXES の励起エネルギー依存性から見積もった状態密度の高い点を Table 3-3-2 にまとめた。価電子帯のバンド分散曲線は cBN のそれと似た形であることは、バンド計算から言われていた。Table 3-3-2 からその様子が分かる。ただし、E については X、L 点のエネルギーが近づき重なっている。F 付近に広がる下の価電子帯の幅は P2p-SXES では低エネルギー側に尾を引いて広がっているように見える。計算では 5 eV 程度は広がっているように言われているが実際にはもっと狭いことがわかる。

次に伝導帯についてみる。cBN の時ほど細かく励起エネルギー依存性を測定していないので、伝導帯の底付近のみに話をかぎる。伝導帯底は  $\Delta_{\min}$  であるとバンド計算では言われている。伝導帯の底へ内殻電子を励起したとき X の構造が強くなっているため、X に近い  $\Delta_{\min}$  であると考えられる。

BP と cBN の伝導帯の分散曲線の違いの一つに、X 点が下がっていることが挙げられる。伝導帯の底付近で X 成分が強いのはこのことも示していると考えられる。Figure 3-3-4(b) の 1 で X、L、 $\Gamma$  の構造がともによく見えている。Figure 3-3-1 の LCAO 法計算ほどではなくても、Fig. 3-3-2(c) の LDA 法計算の結果よりは L、 $\Gamma$  点は下がっていると考えられる。

### 3-3-4 まとめ

BP について B1s-SXES と TPY 及び P2p-SXES と TPY を測定し、それぞれの B2p、P3s 部分状態密度を観測した。また、B1s-SXES 及び P2p-SXES の励起エネルギー依存性を測定した。その結果、cBN の場合と同じように B、P の元素別にバンド構造に共鳴する共鳴ラマン散乱が観測された。これを利用して、BP の状態密度の高い点を見積もった。

cBNの他にBPでも2元素化合物の構成元素別に状態密度の高い点を決めることができた。このことは、選択励起による軟X線発光が物質の電子状態の研究に有力であることを示している。また、B1s-TPY スペクトルに顕著に現れていないものの、B1s 内殻励起子が存在すると考えられる。

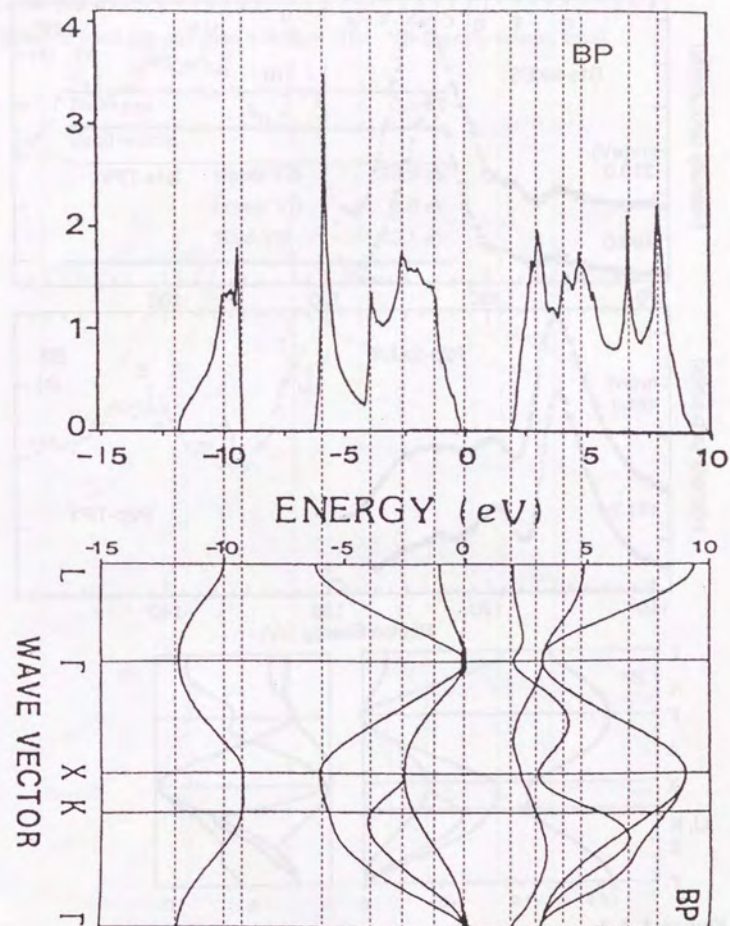
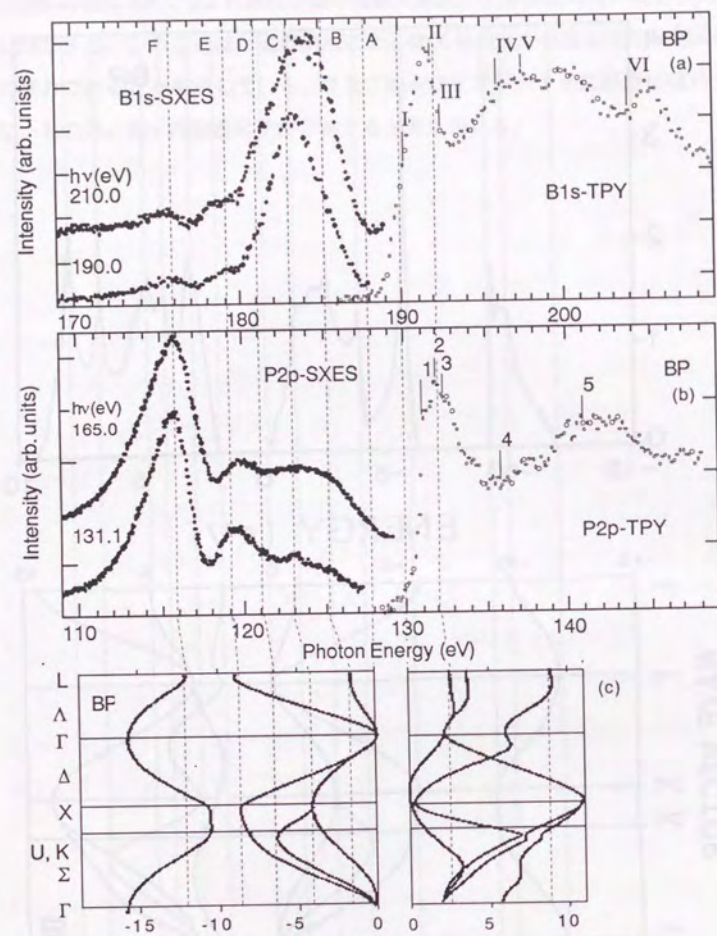


Figure 3-3-1  
LCAO calculation of BP by Hung *et al.*<sup>5)</sup>. Top: total DOS and Bottom: band dispersion curves. Break lines are related with high-symmetry points of the band dispersion curve.

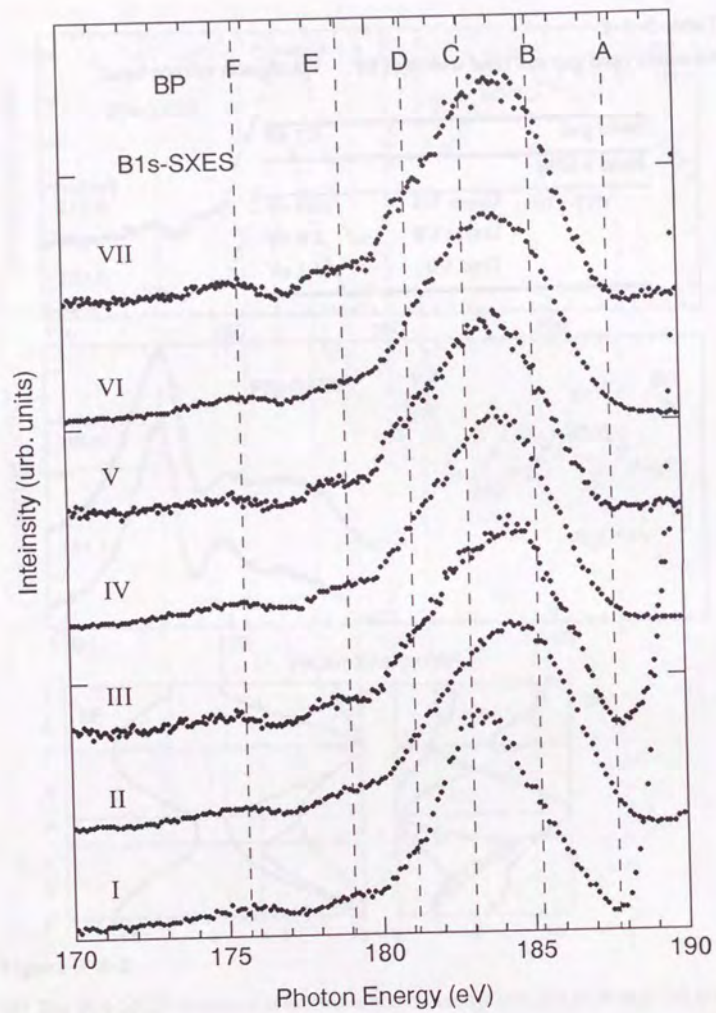


**Figure 3-3-2**  
 (a) The B1s-SXES measured at excitation photon energy  $h\nu = 210.0$  eV and 190.0 eV (closed circles) and TPY (open circles) of BP. (b) The P2p-SXES measured at excitation photon energy  $h\nu = 165.0$  eV and 131.1 eV (closed circles) and TPY (open circles) of BP. (c) The band dispersion curve of BP calculated by Hernandez *et al.*<sup>6)</sup>

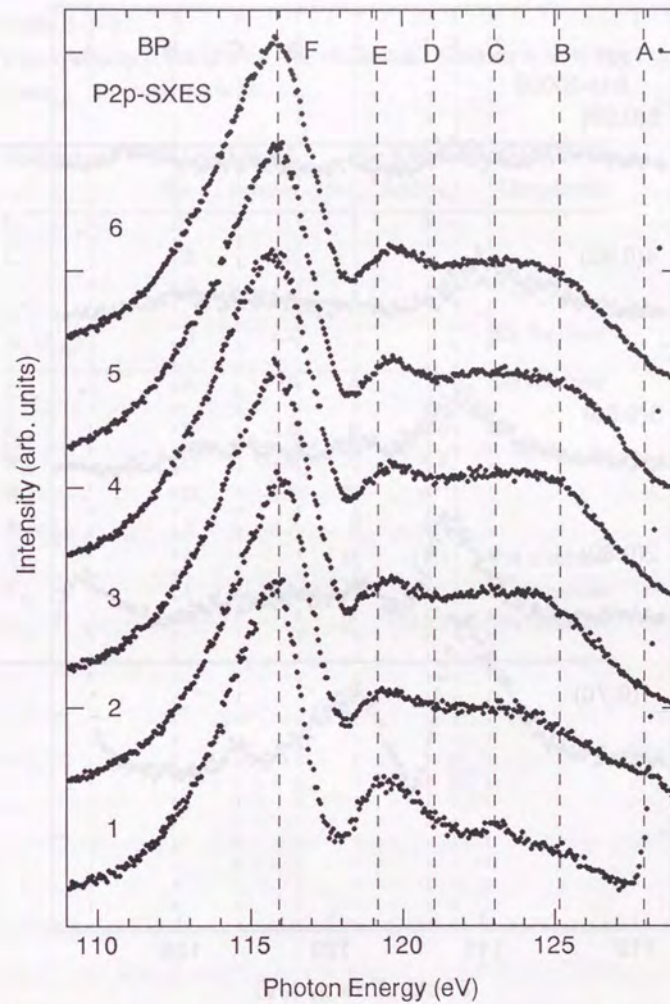
**Table 3-3-1**

Measured band gap and band widths of BP. VB respects valence band.

|             |         |
|-------------|---------|
| Band gap    | 2.1 eV  |
| Band widths |         |
| Upper VB    | 10.9 eV |
| Lower VB    | 2.0 eV  |
| Total VB    | 13.1 eV |



**Figure 3-3-3**  
 The B1s-SXE spectra excited by various photon energies numbered in Fig. 3-3-2(a), which are indicated on the left-hand sides of the each spectrum.



**Figure 3-3-4(a)**  
 The P2p-SXE spectra excited by various photon energies numbered in Fig. 3-3-2(b), which are indicated on the left-hand sides of the each spectrum.

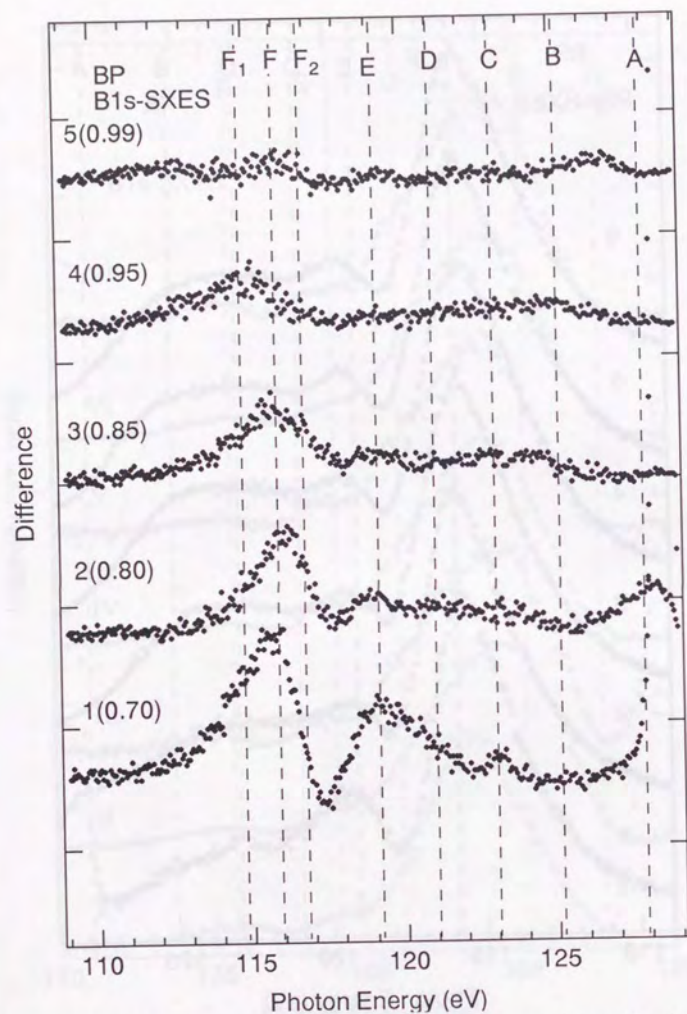


Figure 3-3-4(b) Difference spectra of P2p-SXES which were subtracted by the spectrum measured at excitation photon energy  $h\nu = 165.0$  eV. The multiplying factors of the  $h\nu = 165.0$  eV-spectrum are shown in the parentheses.

Table 3-3-2

High-symmetry points of BP. The valence-band maximum is set to zero in relative energy. All energy are in eV.

| Assignment           | B1s-SXES |          | P2p-SXES |          | Components   |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|--------------|
|                      | No.      | Relative | No.      | Relative |              |
| $L_C$                |          |          | 3        | 5.1      |              |
| $L_C$                | II       | 4.2      |          |          |              |
| $\Gamma_{15C}$       |          |          | 2        | 4        |              |
| $X_C (\Delta_{min})$ | I        | 2.2      |          |          | B2p dominant |
| $\Gamma_{15V}$       | A        | 0        | A        | 0        | B2p dominant |
| $L_{5V}$             | B        | -2.6     | B        | -2.6     |              |
| $X_{5V}$             | C        | -4.8     | C        | -4.8     |              |
| $K_{1V}$             | D        | -6.7     | D        | -6.7     |              |
| X or $L_V$           | E        | -8.7     | E        | -8.7     |              |
| $X_{1V}$             |          |          | $F_2$    | -11.1    | P3s dominant |
| $L_{1V}$             | F        | -12.1    | F        | -12.1    | P3s dominant |
| $\Gamma_{1V}$        |          |          | $F_1$    | -13.1    | P3s dominant |

### 3-4 黒燐 (blackP)

#### 3-4-1 はじめに

燐(P)はC、N、Oといった元素とともに生体物質として、また、化合物半導体や不純物半導体の材料として生活に密着した元素のひとつである。化合物の構成元素として多くの研究が行われてきた。P単体でもいくつかの結晶構造をとる。その中でも Fig. 3-4-1 に示す層状構造半導体の黒燐(blackP)が安定である。

大きな単結晶の育成は長い間なされなかった。このため物性研究はもっぱら多結晶によって行われていた<sup>1)</sup>。1970年代後半になると単結晶の育成が成功するようになった<sup>2)</sup>。特に、日本において、理論的にも実験的にも盛んに研究された<sup>3-16)</sup>。

価電子帯は主として3s、3p成分から成り立っていて、結晶の層内は主に3p軌道による共有結合から成っている。blackPは、Z点に0.3 eVほどの直接バンドギャップを持つことが知られている。そのバンド構造はSiやcBNなどに比べると複雑である。点群は Table 3-4-1 に示す  $D_{2h}$  である。

光学的測定としては光電子分光が Taniguchi 等、Takhashi 等によって行われている<sup>2-10, 12-16)</sup>。

#### 3-4-2 実験

測定に用いた blackP は、大阪大学極限物質研究センター、遠藤将一教授等<sup>2)</sup>によって、赤燐を約 1 Gpa の高圧下で 1000 K 近くに加熱した後、冷却して育成された。これを広島大学理学部、谷口雅樹教授から提供していただいた。その大きさは 6 mm × 4 mm × 3 mm ほどであった。

blackP は層状構造をとっていて(010)面が雲母のように剥がれる。測定のため真空槽にセットする前に表面の部分を剥がして新しい面を出した。

測定は BL-19B で 20 K に以下に冷却して行われた。測定時間は1つのスペクトルあたり 50 分間ほどであった。軟 X 線発光分光器では回折格子として刻線密度 600 l/mm、曲率半径 5 m の凹面回折格子を使った。

SXES の分解能は 0.5 eV 程度、TPY の分解能は 0.1 eV 以下であった。

#### 3-4-3 結果と考察

##### blackP の TPY

Figure 3-4-2(a)に 20 K で測定された blackP の P2p-TPY を  $h\nu_e = 130.3$  eV から立ち上がり 2つの鋭いピークが  $h\nu_e = 130.5$  eV と  $h\nu_e = 131.5$  eV にあり、高エネルギー側にいくつかのなだらかな構造がみられる。比較のため Taniguchi 等<sup>3)</sup>による TEY を Fig. 3-4-2(b)に示した。対応する構造に破線を引いた。それぞれの構造が良く一致しているのが分かる。TPY の構造はバンド計算と比較されそれぞれ対照性の良い点の帰属が示されている。伝導帯の下端は  $Z_c(\Sigma)$  である。

さらに、吸収端近傍の横軸を拡大したものを Fig. 3-4-3(a)TPY、(b)TEY に示す。Figure 3-4-3 中に  $2p$ (スピン軌道分裂)で示した矢印のように、それぞれがスピン軌道相互作用により、約 0.87 eV 離れて  $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  に分裂していることがわかる。

基本的な構造は良く似ているが TPY の方が伝導帯の下端の構造が構造が鋭く立ち上がっている。Si2p-TPY について考えたときと同様に、blackP の場合も室温で測定された TEY よりも、低温で測定された TPY がバルクの状態を反映しているからだと考えられるが、TPY と TEY の違いの主な原因は、この TPY を測定した励起光用ビームライン分光器の分解能が大変よいためと考えられる。

Figure 3-4-3(b)に  $h\nu_e = 130$  から 131 eV 付近で Taniguchi 等<sup>3)</sup>が 2つの幅 0.3 eV のローレンツェンの重ね合わせで行ったフィッティングの結果を示す。彼らによって、この構造は P2p 内殻励起子であることが明らかにされている。

TPYについても彼らと同じ様にローレンツァンの重ね合わせでフィッティングを行ったが、TPYの立ち上がりが急峻なためスペクトルをうまく再現することはできなかった。Figure 3-4-3(b)に点線で示されているのは、ガウシアンを重ね合わせでフィッティングした結果である。このようなフィッティングはライフタイムを考慮してローレンツァンで行われることが多い。TPYのフィッティングがローレンツァンでうまくいかなかったのは、低温で測定したことと、内殻励起子が強く局在しているためではないかと考えている。

#### blackPのSXES

Figure 3-4-4に(a) Harada等<sup>9)</sup>のXPS、Taniguchi等<sup>9)</sup>のUPS、Asahina等<sup>11)</sup>の全状態密度計算、(b) P2p-SXESとそのTPY、(c) Hayashi等<sup>12)</sup>のバンド分散曲線、(d) Takahashi等<sup>10)</sup>の角度分解PESを示す。P2p-SXESの励起エネルギーは、伝導帯の底より十分に高くへ内殻電子がエネルギー $h\nu_e = 145$  eVと、伝導帯の底にP2p<sub>3/2</sub>だけが励起されるエネルギー $h\nu_e = 130.96$  eVである。SXESをこれまでに報告されているXPSとUPSの結果と比較すると縦線を引いた構造がよく一致しているのが分かる。

バンド計算によってblackPの価電子帯の上部は3p成分があり、価電子帯の下に3s成分が存在していることが知られている。P2p-SXESでは主に3s成分がみえる。Figure 3-4-4(c)に示されているようにP2p-SXESから3s成分は価電子帯の深いほうで状態密度が高く、浅くなるにしたがって3sと3pの成分が混じっていくことが分かる。これはUPSの結合エネルギーの低い方に現れるs、p成分の構造に一致している。バンドギャップは約0.3 eVである。P2p-SXESは低エネルギー側で尾を引いている。バンドギャップが小さいのでバンド間の電子散乱はが起り易く、これが原因になってと考えられる。

Figure 3-4-4(c)のバンド計算や(d)の角度分解PESと比較してみると $h\nu_{SXES} = 117$ と120 eVにある構造はZ点の状態密度の高いところに対応するものと考えられる。しかし、価電子帯の上の方では、バンド曲線が入り組んでいてスペクトル

の構造と状態密度の高い所をはっきり決めるのは難しい。

さらに、P2p-SXESについて、励起エネルギー依存性を測定した。Figure 3-4-5(a)のTPYに付けられた縦線の励起エネルギーで測定されたP2p-SXESをFigure 3-4-5(b)に示す。各スペクトルの積分強度は発光収量になるように規格化されている。図中左の数字(アルファベット)は励起エネルギーを表す。励起エネルギーが $h\nu_e = 130.63$  eVの前後で、伝導帯に励起された場合と伝導帯の下に励起された場合に分けて考えることにする。

#### blackPの軟X線共鳴ラマン散乱

まず、内殻電子が伝導帯に励起された場合についてみる。Figure 3-4-6(a)にP2p-SXESを示した。1から3のスペクトルはP2p<sub>3/2</sub>だけが励起されている。励起エネルギーが高くなるとP2p<sub>1/2</sub>も励起されるようになりスペクトルは少し幅が広がる。励起エネルギーを変えていくと、スペクトルの構造が位置は変わらないままに、それぞれの相対強度が変わっているのが分かる。この励起エネルギー依存性はこれまでにcBNやSiで報告してきたようにバンド構造を反映した共鳴ラマン散乱によるものと考えられる。

また、Figure 3-4-6(b)に $h\nu_e = 145$  eVで測定した蛍光スペクトルを差し引いた差スペクトルを示した。Figure 3-4-6(b)中、1から3のスペクトルに見られる構造に実線を引いてAからFのアルファベットで名前を付けた。また、それらの $\zeta_{2p} = 0.87$  eV離れたところに破線を引いてA'からF'の名前を付けた。1と4、2と5のスペクトルはスピン軌道分裂分だけ励起エネルギーが違うので、1、2でAからFまでに見える構造は2、5のA'からF'の構造になるはずである。実際、CとEの構造は8のスペクトルでC'とD'の位置でもはっきり現れている。

しかし、blackPの場合はバンド構造が密になっていて複雑である。Figure 3-2-11のように考えると、励起エネルギーがバンド分散曲線を横切る点が多くなってしまい、スペクトルにいろいろな点からの共鳴が混じってしまう。このためバンドの対称性の高いところを1つ1つ対応づけするのは難しい。

伝導帯の底に励起した1のスペクトルではDの構造がはっきりしている。伝導帯の底がZ点であったことを考えるとDはZ点であると考えられる。また、バンド計算と対応させて考えると、EとF(E'とF')はZ点と考えられる。Eがどの励起エネルギーで励起されてもはっきり見えているのに対し、励起エネルギーが低いときにはっきり見えていたFは励起エネルギーが高くなると弱くなってしまふ。これは同じZ点でもバンドの種類が異なっているからだと考えられる。

#### blackPの軟X線ラマン散乱

次に、伝導帯の下に励起した場合をみよ。Figure 3-4-7にFig. 3-4-5の下の方のスペクトルを励起エネルギーを零として、そこからの発光スペクトルのシフトで描いた。これは、SiやcBNのスペクトルのときと同じラマンシフトエネルギーが横軸になっている。

$h\nu_e = 130.44$  eV以下では発光スペクトルの構造は動いていない。SiやcBNのときと同じように、 $h\nu_e = 130.44$  eV以下で励起したときスペクトルはラマン散乱過程で発光すると考えられる。 $h\nu_e = 130.63$  eVより高いエネルギーでは励起エネルギーの変化分だけスペクトルがシフトしている。これらのスペクトルは蛍光の成分が支配的であるとされる。

伝導帯の底がZ点であることを考えると、ラマン過程でみえる構造はZの構造が支配的になると考えられる。blackPの場合バンドが密になっているため、伝導帯の底のZに接近した点が複数あり、明確な選択則が働かず電子帯全体の構造がみえてると考えられる。

cBNの場合蛍光がラマンに変わる際、フォノンが何らかの役割をになっているのではないかと述べた。blackPの場合バンドギャップが小さいので蛍光をなう緩和として電子散乱が支配的になると考えられる。フォノンと電子散乱の関係についても考えることも重要になると考えられる。

#### 3-4-4 まとめ

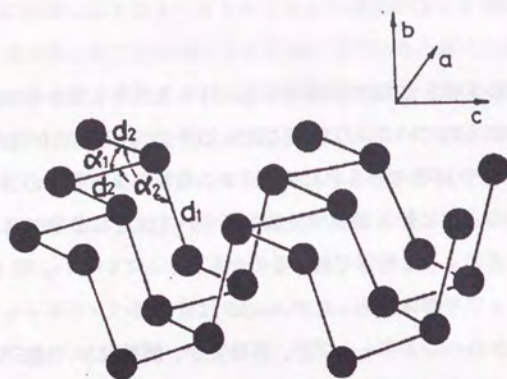
blackPのP2p-SXESとTPYを測定した。TPYスペクトルからP2p内殻励起子構造は今まで知られているより急峻に立ち上がっていることが分かった。

blackPでもSiやcBNでみられた共鳴ラマン散乱および通常のラマン散乱が観測された。このような軟X線ラマン散乱についてはこれまでにほとんど研究されておらず、どのような物質で起こるのかも分かっていない。SiもcBNも間接型バンドギャップ半導体であったが、blackPは直接型バンドギャップ半導体である。このことからバンドギャップが、直接型か、間接型か、はラマン散乱過程の起源にはあまり関係ないと示唆される。バンドギャップの大きさと励起状態の緩和機構の関係や蛍光とラマン散乱の関係など考えなければならない点も多い。

また、blackP、cBN、Siがともに内殻励起子をもつことを考えると、ラマン散乱過程との深い関係があると考えられる。



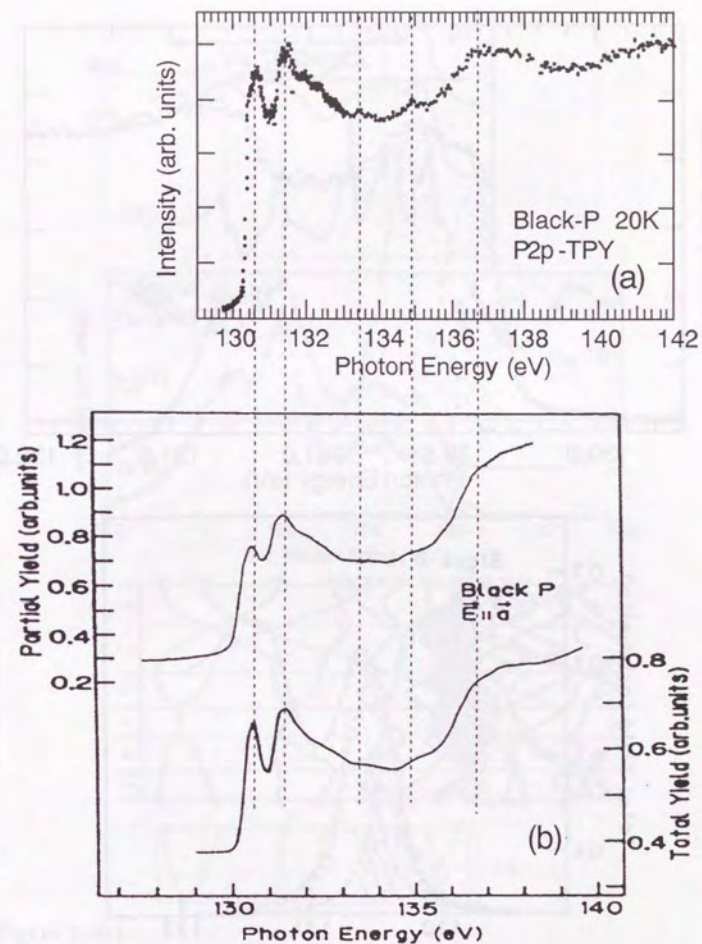




**Figure 3-4-1**  
The crystal structure of blackP<sup>1)</sup>. A double-layered structure parallel to (0 1 0) plane of black P.

**Table 3-4-1**  
Factor group analysis of D<sub>2h</sub>.

| D <sub>2h</sub> | E | C <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> (y) | C <sub>2</sub> (x) | i  | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ | IR | Raman  |
|-----------------|---|----------------|--------------------|--------------------|----|--------------|--------------|--------------|----|--|
| A <sub>g</sub>  | 1 | 1              | 1                  | 1                  | 1  | 1            | 1            | 1            |    | x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> |
| B <sub>1g</sub> | 1 | 1              | -1                 | -1                 | 1  | 1            | -1           | -1           | Rz | xy   |
| B <sub>2g</sub> | 1 | -1             | 1                  | -1                 | 1  | -1           | 1            | -1           | Ry | xz   |
| B <sub>3g</sub> | 1 | -1             | -1                 | 1                  | 1  | -1           | -1           | 1            | Rx | yz   |
| A <sub>u</sub>  | 1 | 1              | 1                  | 1                  | -1 | -1           | -1           | -1           |    |  |
| B <sub>1u</sub> | 1 | 1              | -1                 | -1                 | -1 | -1           | 1            | 1            | z  |  |
| B <sub>2u</sub> | 1 | -1             | 1                  | -1                 | -1 | 1            | -1           | 1            | y  |  |
| B <sub>3u</sub> | 1 | -1             | -1                 | 1                  | -1 | 1            | 1            | -1           | x  |  |



**Figure 3-4-2**  
Total yield of blackP measured at 18 K. (a) Total yield of soft x-ray emission (TPY) and (b) Total yield of photoelectron (TEY)<sup>3)</sup>.

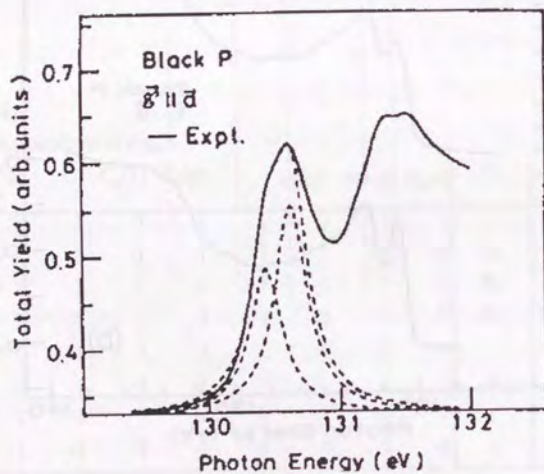
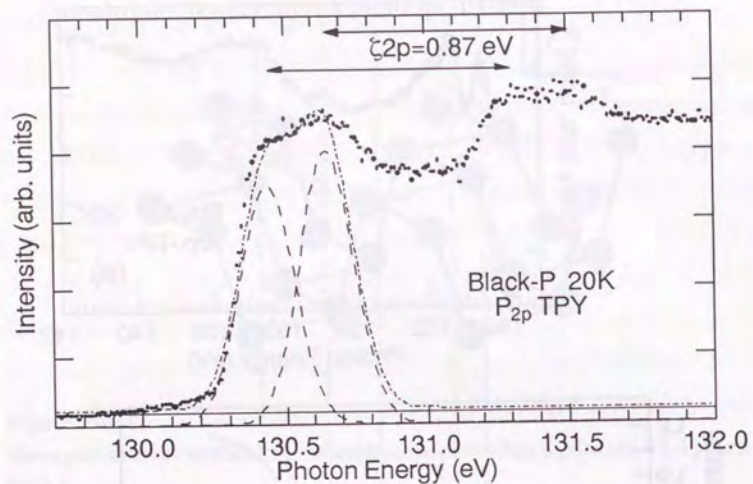


Figure 3-4-3  
 (a) TPY and (b) TEY<sup>3)</sup> in expanded scale in the region of P2p core-excitation. TPY is fitted with Gauss line shapes. TEY is fitted with Lorentzian line shapes. The  $\zeta_{2p}$  with arrows shows the spin-orbit splitting of P2p core.

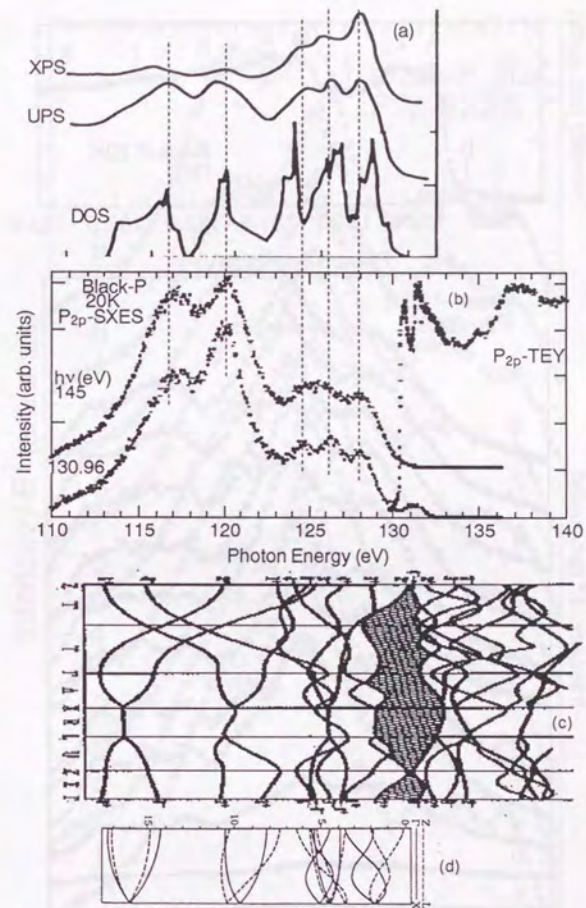


Figure 3-4-4  
 (a) The XPS<sup>4)</sup>, UPS<sup>5)</sup> and DOS calculation<sup>6)</sup> of blackP. (b) P2p-SXES and its TPY of blackP. P2p-SXES were measure at excitation photon energy  $h\nu=145$  and  $130.96$  eV. (c) The band dispersion curve of blackP. (d) The angle resolved PES<sup>10)</sup>. The abscissa of (a)-(d) is same scale. They can be compared with each other.

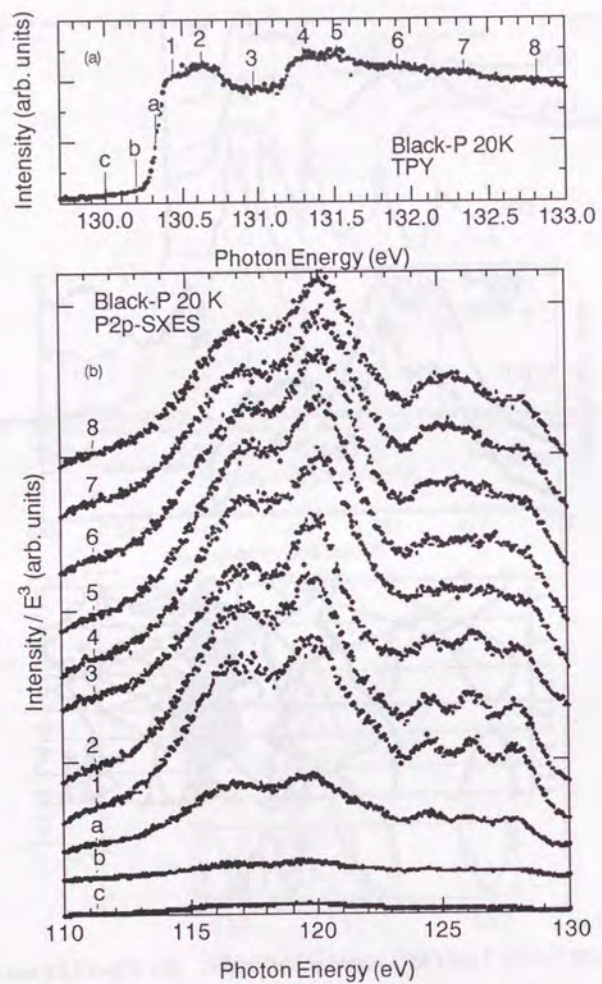


Figure 3-4-5

(a) The TPY of blackP. The vertical bars show the photon energies where the SXES were measured. (b) The P2p-SXES of blackP measured at various photon energies around P2p threshold. The number and alphabet are indicated on the left-hand sides of the each spectrum is the excitation photon energies which correspond to bars on TPY.

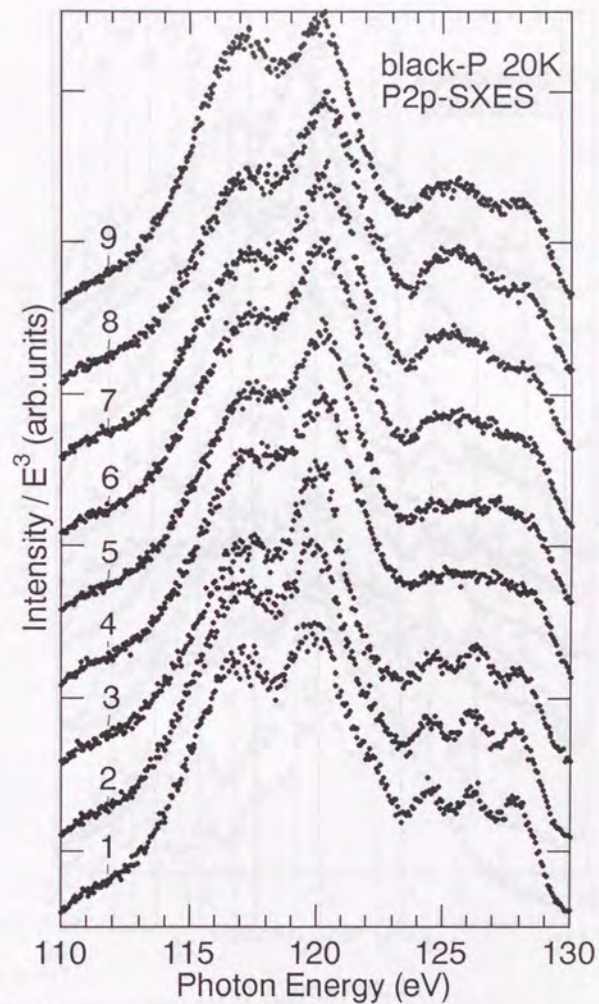
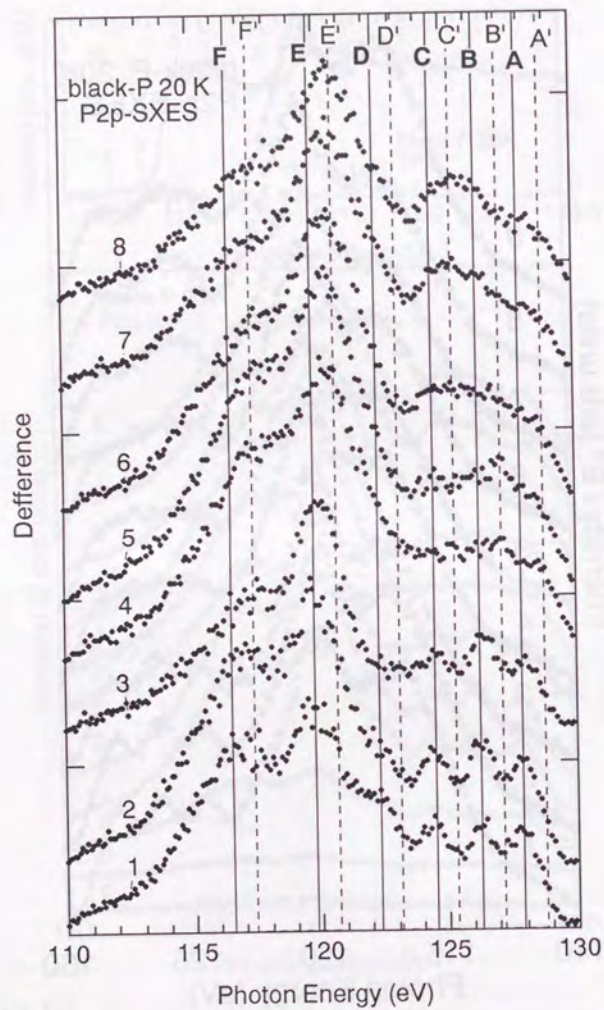
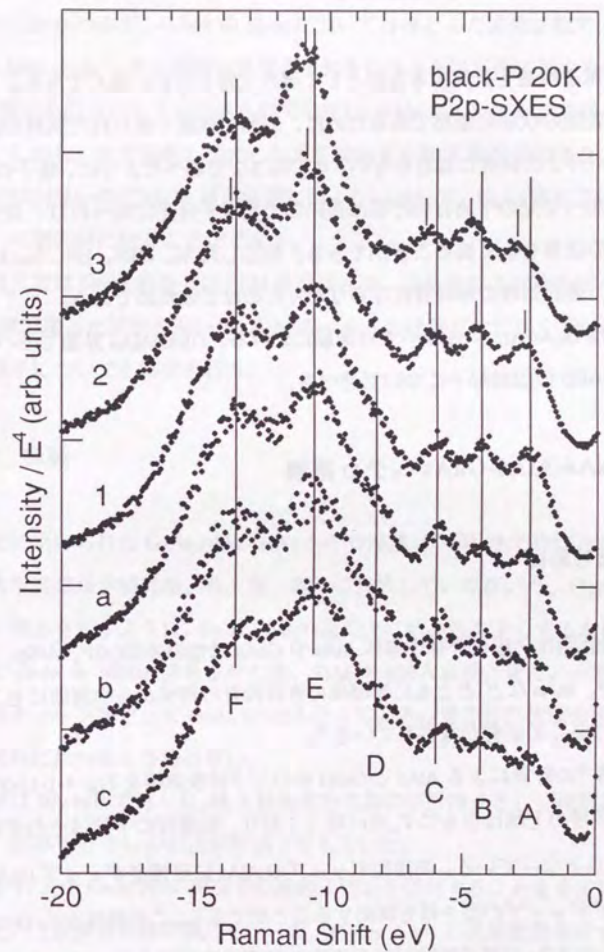


Figure 3-4-6(a)

The P2p-SXES of blackP measured at various photon energies above the P2p threshold. The number are indicated on the left-hand sides of the each spectrum is the excitation photon energies which correspond to bars in Fig 3-4-5(a).



**Figure 3-4-6(b)**  
 The P2p-SXE difference spectra were subtracted by the spectrum measured at excitation photon energy  $h\nu = 145$  eV.



**Figure 3-4-7**  
 The Raman spectra of blackP measured at various photon energies below the P2p threshold. The abscissa is the Raman shift energy that is the energy shift of from the excitation photon energy.

## 第4章 界面の内殻励起子

物質の電子構造を研究する方法として現在光電子分光が盛んである。しかし、本質的に表面の状態に敏感であるために、表面が薄膜で覆われた試料の測定は難しく、バルクの研究にはむかない。すでに1-2で述べたように、電子の平均自由行程に比べて光の平均自由行程は長いので光電子分光に比べれば、発光分光はバルクの状態をよく観ることができる。前述したSi、cBN、BP、blackPの測定において表面処理に神経質にならなかったのはこのためである。

本章ではGaAs-AlAs-GaAsヘテロ薄膜における、GaAs/AlAs界面でのバルク及び界面のAl<sub>2p</sub>内殻励起子について述べる。

### 4-1 GaAs-AlAs-GaAsヘテロ薄膜

#### 4-1-1 はじめに

閃鋅亜鉛型III-V族化合物半導体AlAsやGaAsは他の仲間(AlP、AlSb、GaP、GaSb、InP、InAsなど)とともに半導体の物質設計の興味から物理的にも工業的にも非常に多くの研究がなされている<sup>1)</sup>。

Huang等<sup>2)</sup>の計算によるAlAsとGaAsのバンド分散曲線をFig. 4-1-1(a)(b)に示す。価電子帯の上端はともに $\Gamma_v$ 点になっており、伝導帯の下端はそれぞれ $X_c$ 点及び $\Gamma_c$ 点となっている。間接型ギャップのAlAsに直接型ギャップGaAsを混ぜてバンドギャップの型や幅を制御することができる。この興味からDong等がAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>AsのAl<sub>2p</sub>の電子線励起による軟X線発光の実験を行っている<sup>3-5)</sup>。

近年は分子線エピタキシー法(MBE: Molecul Beam Epitaxy)の発展によって超格子系の研究が盛んである。GaAs/AlAs薄膜の膜厚が非常に薄いと見られる量子井戸状態の研究は大変盛んである。Figure 4-1-2にKelly等<sup>6)</sup>による吸収スペクトルを示す。Figure 4-1-2のようにAlAsのAl<sub>2p</sub>内殻は顕著な励起子構造を示すこと

が知られてる。しかし、潮解性をもち空气中で不安定なため、興味ある試料であるにもかかわらず、バルクのAlAsについてはほとんど研究されていない<sup>6-8)</sup>。GaAs-AlAs-GaAsヘテロ薄膜の光電子分光を行うとその表面に対する感性から、GaAs層からのスペクトルが得られてしまい、AlAsについて知見を得ることは難しい。しかし、光で励起し発光した光を検知する軟X線発光の場合、光の平均自由行程が長いのでGaAs層が極端に厚くないければ、GaAs層の下にあるAlAsについて選択的に観ることができる。

本研究ではGaAs基板上にAlAsを成長させ、空气中での潮解を防ぐためにGaAs層で覆った試料を用いた。AlAsのバルクの状態だけでなくGaAs/AlAs界面の様子についても測定を行う。

#### 4-1-2 実験

測定に用いられたGaAs-AlAs-GaAsヘテロ薄膜はMBE法で作成されたものを大阪大学産業科学研究所、井上恒一講師に提供していただいた。Figure 4-1-3に各層の厚さを示すように、GaAs(100)面の上に結晶性をよくするための成長層としてGaAsを3000Å成長させた後、AlAsを400Å成長させた。一番上の層に保護用キャップ層としてGaAsが60Åのっている。量子井戸状態の研究に使われる試料に比べると各層は厚い。

実験はBL-19Bで行った。軟X線発光分光器の回折格子としては刻線密度600 l/mm、曲率半径5mの凹面回折格子をもちいた。

Al<sub>2p</sub>-TPYのGaAs/AlAs界面での励起子構造を観測することを主眼として、励起光の入射角依存性の測定を行った。Figure 4-1-4に実験配置を示す。軟X線発光分光器の構造から励起光の入射角 $\alpha$ と発光光の出射角 $\beta$ の和は一定で、 $\alpha + \beta = 105$ 度になっている。

#### 4-1-3 結果と考察

## AlAs の SXES と TPY

Figure 4-1-5(b)に  $h\nu_e = 78$  eV で励起した Al2p-SXSE と TPY を示す。また、比較のため Huang 等<sup>2)</sup>による(a)バンド分散曲線と(c)全状態密度も示してある。価電子帯の構造は SXES が部分状態密度を反映しているので強度比はあっていないものの、形は合っている。実験から見積もられたバンドギャップは約 2 eV で計算は広くなってしまっているのが分かる。価電子帯の構造のうち  $h\nu_{\text{SXE}} = 67.5$  eV 付近は Al3s の As4s と混成した成分、 $h\nu_{\text{SXE}} = 70.0$  eV 付近は Al の 3s よりも 3p が強い成分である。また、 $h\nu_{\text{SXE}} = 67.5$  eV 付近は構造 As の s 成分による。分散曲線と比べると  $h\nu_{\text{SXE}} = 97$  eV は X 点、 $h\nu_{\text{SXE}} = 62$  eV は L 点を反映していると考えられる。

しかし、伝導帯については状態密度を反映するような構造はよく観えず、Al2p 内殻励起子の構造が強く現れているだけである。内殻励起子の構造は、スピン軌道相互作用分裂によって約 0.4 eV 離れて、 $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  に分裂している。しかし、強度比は縮重度の比に比例しておらず、むしろ  $2p_{1/2}$  のほうが強度が強くなっている。

このような GaAs のキャップ層の下にある AlAs を測定する実験と似た実験としては、Perera 等<sup>3)</sup>による Si/C 多層膜中の Si を測定した例がある。しかし、界面での構造については議論されていない。現在、物質の電子状態を研究する方法としては、電子分光が盛んである。しかし、キャップ層がある場合は有効ではない。また界面の研究には向かない。この GaAs-AlAs-GaAs ヘテロ薄膜の実験結果は、SXES の物質科学研究での有用性を示している。

Figure 4-1-6 にいろいろな励起エネルギーで測定した Al2p-SXES を示す。 $h\nu_e = 74.66$  eV 以下の励起のときは  $2p_{3/2}$  しか励起されていないので、スペクトルは鋭くなっている。それより励起エネルギーが高くなると  $2p_{1/2}$  も励起されるようになり、 $2p_{3/2}$  のスペクトルと混じって幅が広がっている。

また、cBN や Si で観られたような、共鳴ラマン散乱による電子構造を反映した励起光依存性は観られなかった。

## GaAs/AlAs 界面での内殻励起子構造

Figure 4-1-7 に励起光の入射角を変えて測定した Al2p-TPY を示す。図の上の方のスペクトルでは入射角  $\alpha$  が大きく(斜入射)なっていて、下に行くほど小さく(直入射)なる。(図の下の方のスペクトルでは入射角  $\beta$  が大きく(直入射)なっていて、上に行くほど小さく(斜入射)なる。)目安になるように  $h\nu_e = 74.46$ 、 $74.56$ 、 $74.66$  eV とそれらのスピン軌道分裂に対応する 0.44 eV 離れた所に縦線が引いて、それぞれを CE1、CE2、CE3 と CE1'、CE2'、CE3' と名付けた。斜入射になると CE3(CE3')の所に構造が現われてくるのが分かる。GaAs-AlAs-GaAs ヘテロ薄膜の AlAs の Al2p の内殻励起子はこれまでに知られている Fig. 4-1-2 のような単純な形ではない。

CE1、CE2、CE3 (CE1'、CE2'、CE3')の構造について考えるためにスペクトルのフィッティングを行った。フィッティングは Fig. 4-1-8 に示すようなモデルを使いローレンツァンの重ね合わせで行った。CE1、CE2、CE3 と名付けたローレンツァンと C と名付けた状態密度の計算から採った伝導帯と、それぞれから  $\pm 2p = 0.44$  eV 離れた CE1'、CE2'、CE3'、C' と直線と仮定したバックグラウンドを足し合わせた。Table 4-1-1 にまとめたように、フィッティングに際し簡単のため CE1、CE2、CE3、CE1'、CE2'、CE3' の幅を 0.07 eV、強度比を 1:1.2 として固定した。これによってフィッティングパラメータは CE1、CE2、CE3 の強度とバックグラウンドになった。

Figure 4-1-9 にフィッティングを行った結果を示す。破線が各々のローレンツァン、実線がフィッティングによって得られたスペクトルである。特に高エネルギー側のバックグラウンドの部分についてはモデルの改善の余地があるが、CE1、CE2、CE3 の強度だけでスペクトルの形状変化をほぼ再現できていることが分かる。入射角  $\alpha$  をかえたときの CE1、CE2、CE3 の強度変化を Fig. 4-1-10

に示す。 $h\nu_e = 74.56$  eV の CE2 は入射角  $\alpha$  が小さい直入射のときより入射角  $\alpha$  が大きい斜入射のとき強く、逆に  $h\nu_e = 74.66$  eV の CE3 は斜入射のときより直入射のとき強くなっている。直入射のときは入射光が深くまで進入できるのでスペクトルはバルク成分に敏感になる。逆に斜入射のときは入射光が深くまで進入できないのでスペクトルは表面及び界面成分に敏感になる。このことから CE3 はバルク成分の CE2 は GaAs との界面成分に起因していると考えられる。

Figure 4-1-11 に GaAs/AlAs 界面でのエネルギーダイヤグラムを示す。伝導帯の下端のエネルギーをみると GaAs の方が低くなっている。GaAs/AlAs 超格子の研究の多くは、これを利用した GaAs の量子閉じ込めの研究である。ここでは挟まれているのは AlAs である。逆に、AlAs の方からみると AlAs の中にある状態は GaAs との界面ではエネルギーの低い GaAs の方に沁み出すことができる。

CE3 の CE2 の強度変化と GaAs/AlAs 界面でのエネルギーダイヤグラムとを照らし合わせて考える。CE3 は AlAs のバルク成分に起因した Al2p 内殻励起子の構造であり、CE2 は GaAs/AlAs 界面での状態の沁み出しによってエネルギー位置が低くなった構造と考えられる。

固体表面を考えた場合、一般に、表面から 2、3 層固体内部に入るだけでそこにある原子に電子状態はバルク固体の原子の状態のものとほとんど変わらなくなると言われている。ある環境に置かれた原子の電子状態は、その原子の周りの比較的狭い領域内の環境でほとんど決まっている。Figure 4-1-10 をみると、入射角  $\alpha$  が 40 度から 50 度付近で強度変化が急に起きている。このことから、状態の沁み出しによってエネルギー位置が低くなった構造は、界面付近のごく限られた領域にのみ存在すると考えられる。

#### 4-1-4 まとめ

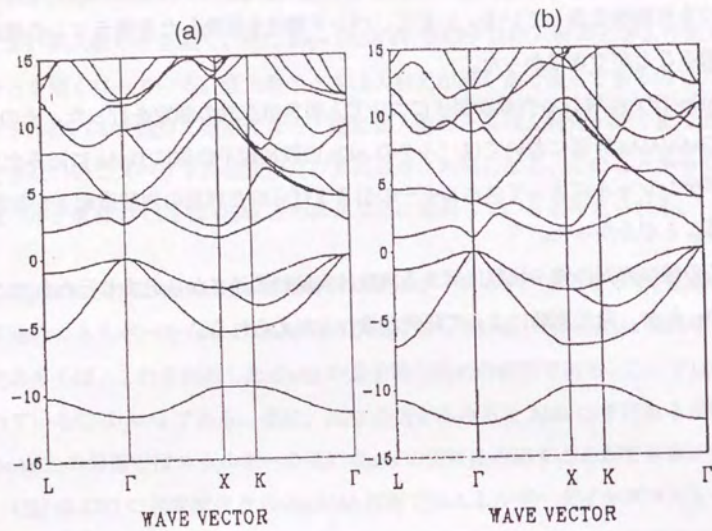
GaAs-AlAs-GaAs ヘテロ薄膜においてキャップ層の下になっている AlAs の Al2p-SXES と TPY の測定を行った。Al2p-SXES から価電子帯の部分状態密度に

ついて知見を得ることができた。このような測定は発光分光の物質科学研究における有効性を表している。しかし、バンド構造を反映した共鳴ラマンの現象は観ることができなかった。

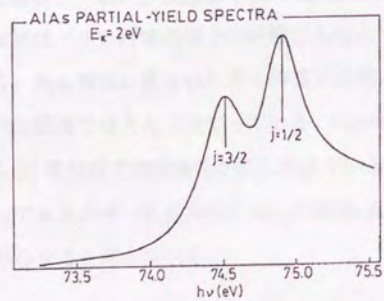
Al2p-TPY に現れる内殻励起子について入射角依存性の測定を行った。その結果 GaAs/AlAs 界面においてはバルクの Al2p 内殻励起子の他に GaAs に沁みだしたポテンシャルによってエネルギーの引き下げられた界面の内殻励起子が存在することが分かった。

この様な界面の電子状態に関する実験は実験的困難さからあまり行われてこなかったが、発光実験によって研究が進むと考えられる。

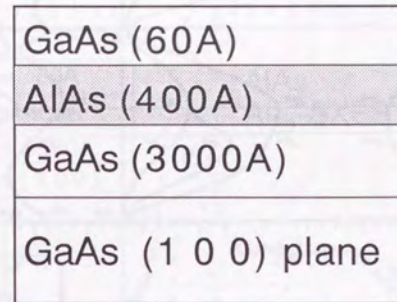




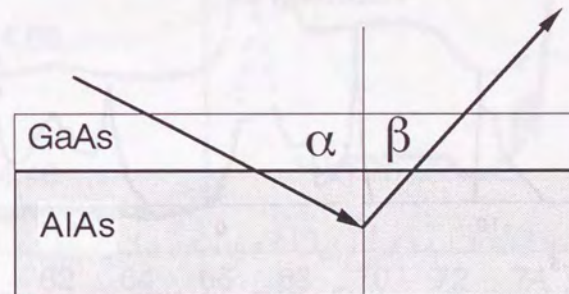
**Figure 4-1-1**  
The band dispersion curve (OLCAO) of (a) AlAs (b) GaAs calculated by Huang and Ching<sup>2)</sup>.



**Figure 4-1-2**  
The partial Photoelectron yield spectrum in the region of the Al2p threshold<sup>6)</sup>.



**Figure 4-1-3**  
The outline of GaAs-AlAs-GaAs heterostructure.



**Figure 4-1-4**  
The configuration of measurements.  $\alpha$  and  $\beta$  indicate angle of incidence and diffraction, respectively.  $\alpha + \beta = 105^\circ$



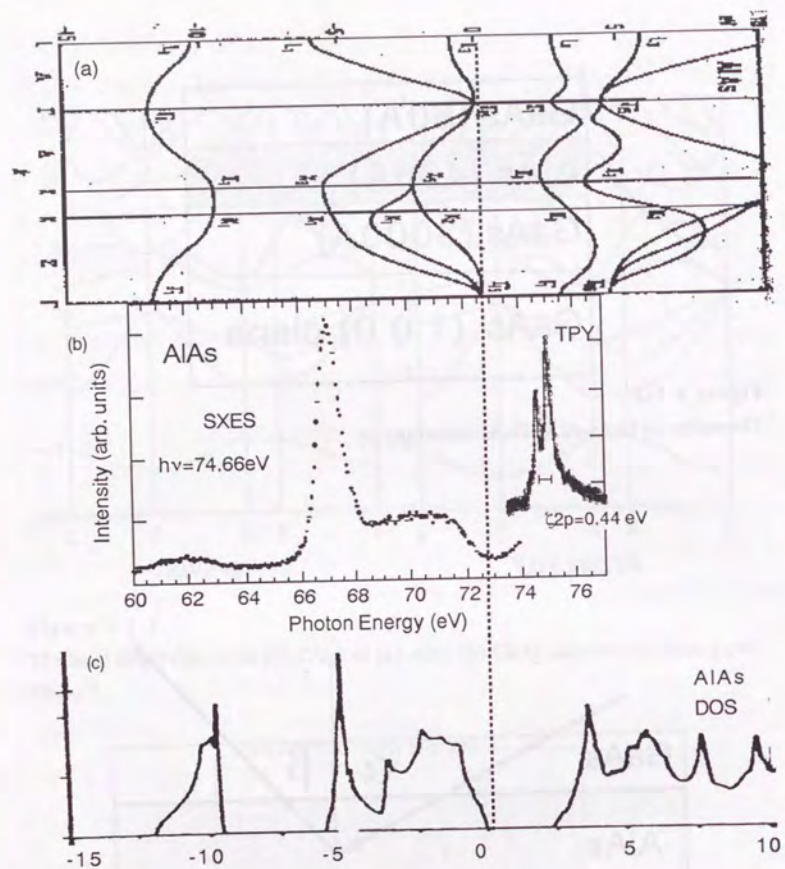


Figure 4-1-5

(a) The band dispersion curve of AlAs<sup>2)</sup>. (b) The Al<sub>2p</sub>-SXES measured of GaAs-AlAs-GaAs at excitation photon energy  $h\nu = 74.66$  eV and its TPY. (c) The total DOS curve<sup>2)</sup>.  $\zeta_{2p}$  represents spin-orbit splitting.

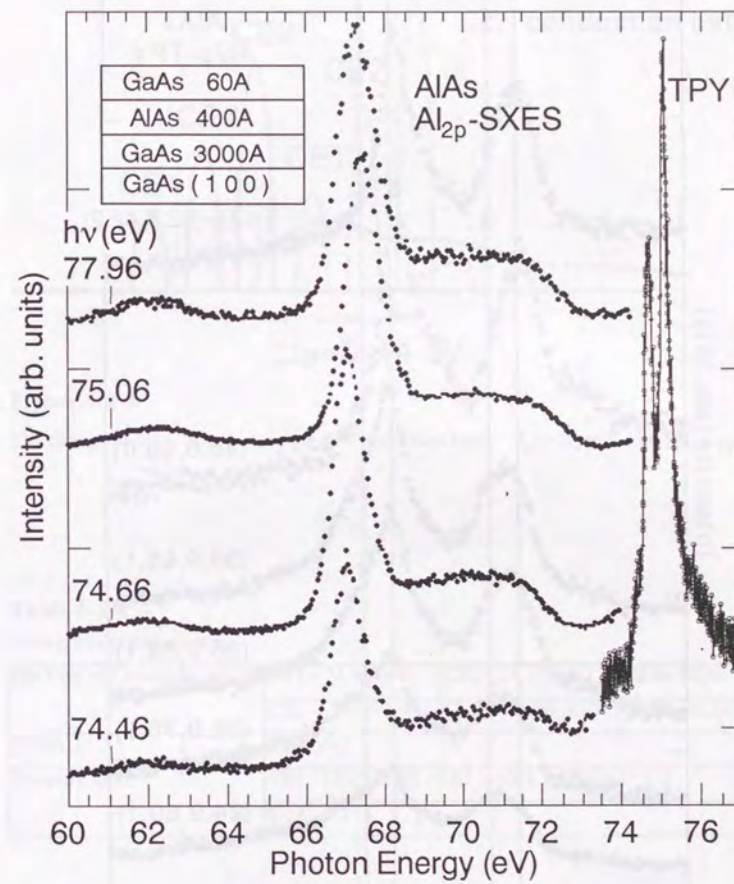
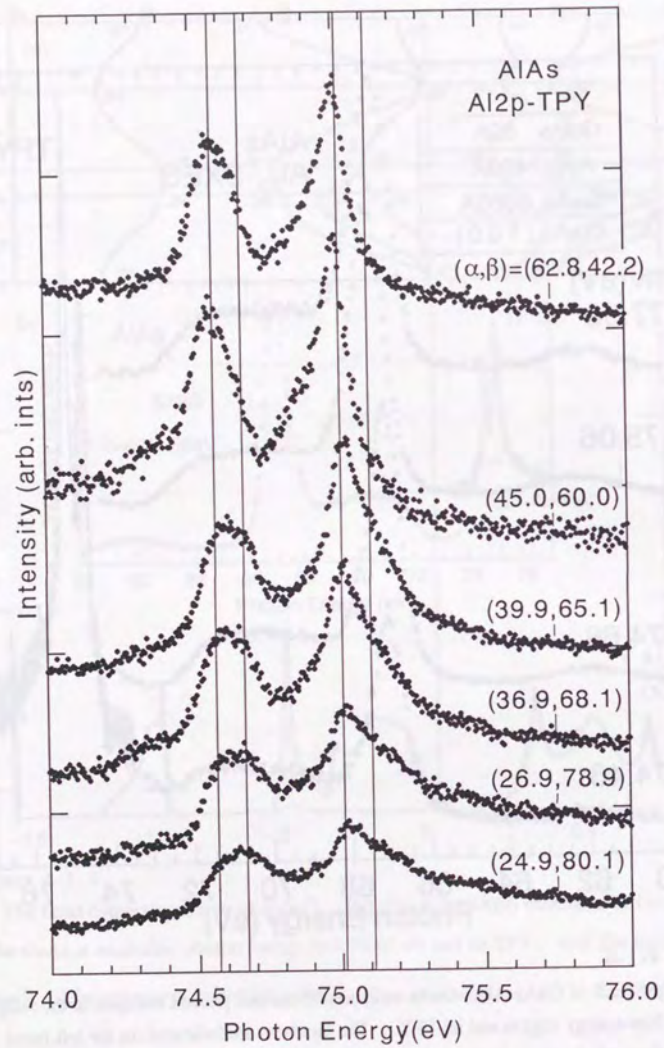
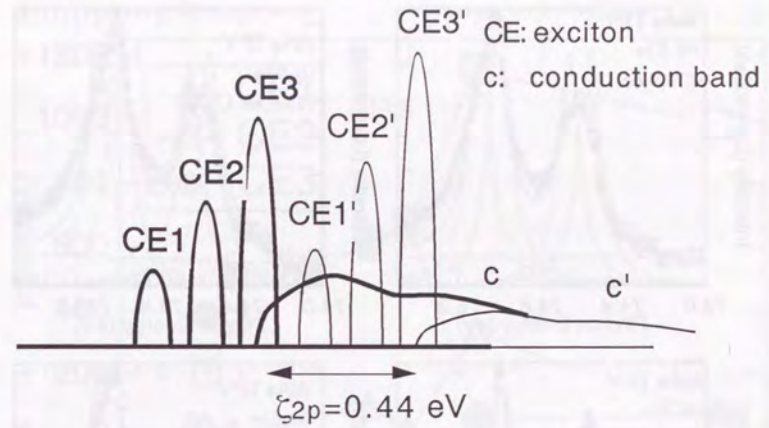


Figure 4-1-6

The Al<sub>2p</sub>-SXES of GaAs-AlAs-GaAs measured at various photon energies in the Al<sub>2p</sub> core-exciton-energy region and its TPY. The numbers are indicated on the left-hand sides of the each spectrum is the excitation energies.



**Figure 4-1-7**  
The TPY of GaAs-AlAs-GaAs measured at various incident angles in the region of Al2p core-exciton energy.



**Figure 4-1-8**  
The fitting model. CE: Lorentzian, C: Conduction band.  $\zeta_{2p}$  is spin-orbit splitting.

**Table 4-1-1**  
Fitting model parameters.

|                             |  |                  |                  |
|-----------------------------|--|------------------|------------------|
| Position of Lorentzian peak | CE1= 74.46 (eV)                                | CE2= 74.56 (eV)  | CE3= 74.66 (eV)  |
|                             | CE1'= 74.90 (eV)                               | CE2'= 75.00 (eV) | CE3'= 75.10 (eV) |
| Width                       | 0.07 (eV)                                      |                  |                  |
| Intensity ratio             | CE1 : CE1' = CE1 : CE1' = CE1 : CE1' = 1 : 1.2 |                  |                  |
|                             | C : C' = 2 : 1                                 |                  |                  |

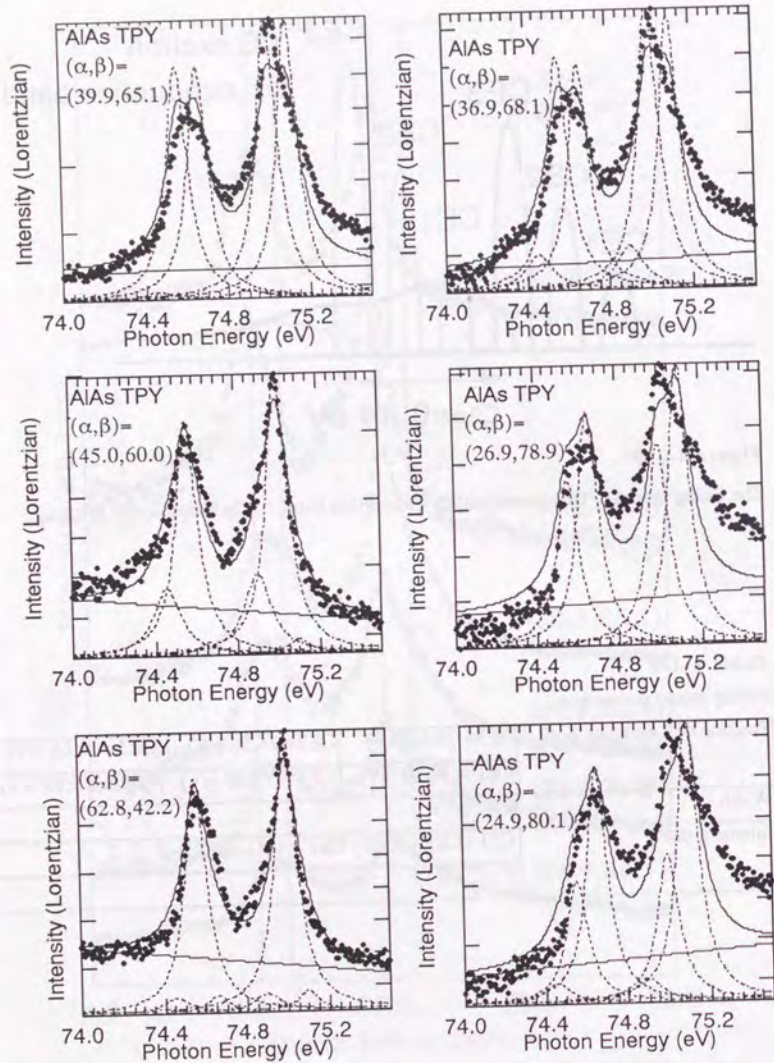


Figure 4-1-9

The TPY spectra of Al<sub>2</sub>p in the region of Al<sub>2</sub>p core exciton. The solid curve shows the calculated spectrum using a superposition of 6 Lorentzian modes and 2 conduction band DOS and a background line.

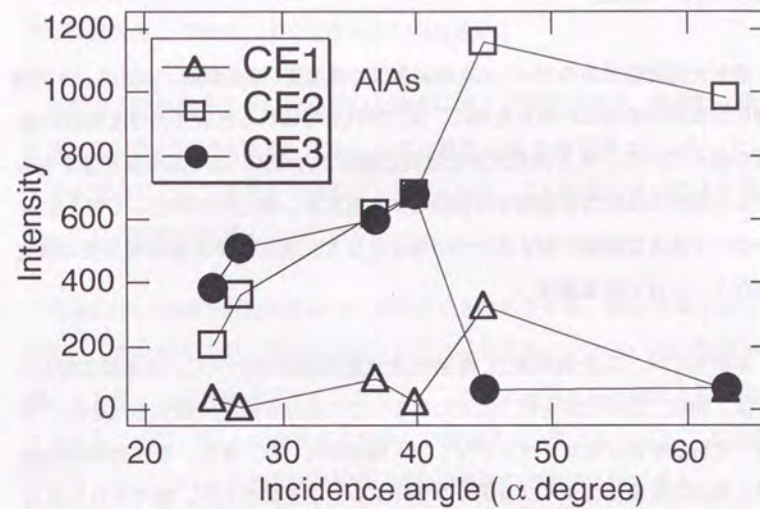


Figure 4-1-10

The incident angle a dependence of intensity of CE1, CE2, and CE3.

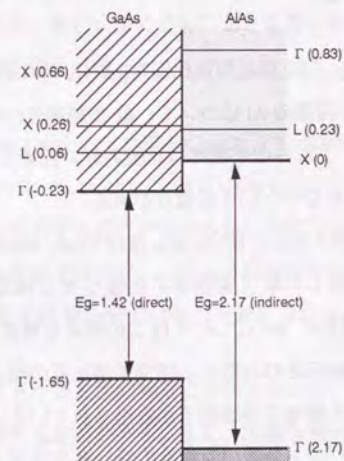


Figure 4-1-11

The energy diagram at the GaAs/AlAs interface<sup>10</sup>.

## 第5章 結語

放射光先進国である U. S. A. を始め各国で高強度、高分解能、小スポットの高輝度な放射光を手に入れるために、第三世代と呼ばれる放射光高輝度光源の建設が進んでいる。軟 X 線発光分光は発光強度が大変弱いので高輝度光源をもって初めて真の力を発揮する実験とすら言える。第三世代を使って何をするかという大きな問題に対する一つの答えとして、現在、軟 X 線発光分光の研究を行うことは大変意義深い。

本研究では、**高分解能軟 X 線発光分光器の製作**を行った。分光器の型としては、励起光源の強度を補うために明るくかつ高分解能を実現するために、凹面回折格子を使ったローランドマウント型を採用した。また、検知器は検知効率の高い位置検出型マイクロチャンネルプレートを採用した。製作された分光器は KEK-PF のアンジュレータビームライン BL-19B に設置され共同利用装置として現在可動中である。

実験は、シリコン(Si)、閃鋅亜鉛型窒化硼素(cBN)、磷化硼素(BP)、黒磷(blackP)、GaAs-AlAs-GaAs ヘテロ薄膜の Al について、軟 X 線発光(SXES)及び全発光収量(TPY)の測定を行った。これらの半導体は比較的軽い元素から構成されている。ともに内殻励起子構造をもつという共通点がある。

Si2p-, cBN の B1s-及び N1s-, BP の B1s-及び P2p-, blackP の P2p-, SXES においてバンド構造を反映した軟 X 線領域の**共鳴ラマン散乱**過程が起こっていることが見つかった。cBN、BP についてはこの現象を構成元素別に測定することができた。ここでは励起された電子と価電子帯正孔の間に波数ベクトル  $k$  が保存され、素励起として価電子帯励起子が放出されている。共鳴ラマン散乱過程を利用して元素別にバンド分散の対称性の高い所を決定することができる。これは、物質の電子構造を研究するうえで有力な方法となりうる。

しかし、共鳴ラマン散乱過程そのものや、内殻励起子と価電子帯励起子の関

係など(Si では共鳴し cBN では共鳴しないなど物質によって異なるなど)、まだまだ研究は途上であり、よく分からない点も多い。

内殻電子が伝導帯の下に励起された場合には、可視領域では一般的な、中間状態として仮想状態を経る、通常の**ラマン散乱**が軟 X 線領域で見つかった。ここでも素励起として価電子帯励起子が放出される。この現象はまだあまり見つかっておらず研究は進んでいない。

発光には、双極子選択則をもつ、原子サイトに局在する、光の平均自由行程が長い、また発光成分には蛍光成分と散乱成分があるなどいろいろな特徴がある。とくに、一次光学過程である蛍光と、二次光学過程である散乱とを区別して考えることで、軟 X 線発光分光が新しい分光学の分野となりうる事が明らかになった。これらの光物性的解釈には可視領域の知識が応用できる。

蛍光がラマン散乱になっていく様子を詳しく測定した。その過程ではフォノンが何らかの役割を担っていると考えているが、詳しいことは良く分からない。理論的研究が望まれる。励起状態の緩和における電子散乱や格子振動の役割についても理論的研究が望まれる。

さらに、GaAs-AlAs-GaAs ヘテロ薄膜の Al2p の内殻励起子については、バルクの内殻励起子のほかに、GaAs/AlAs 界面で GaAs によってエネルギーの引き下げられた内殻励起子が存在することが分かった。物質の電子構造を調べる手段として現在盛んである光電子分光は、このような測定が不得手であった。発光分光によって**界面の電子状態**の研究は進むと考えられる。

本研究ではスペクトルの定性的解釈に主眼をおいた。より高分解能の実験を行い詳細な研究を進める必要がある。まだ、実験も進んでいない分野ではあるが、理論的研究が進むことも大いに望まれる。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり終始変わらぬ御指導御鞭撻をいただきました、辛埴助教授に深く感謝いたします。

発光分光器の製作にあたって御指導をいただきました、藤沢正美助手ならびに手塚泰久助手に深く感謝いたします。また、分光器の立ち上げを行うにあたり多くの御助言をいただきました、NTT 境界領域研究所、村松康司博士に深く感謝いたします。

共同利用実験において多くの御協力をいただきました、高エネルギー物理学放射光実験施設の柳下明教授をはじめ繁政英治助手、加藤博雄助手他スタッフの方々に深く感謝いたします。

cBN の試料を提供していただきました、科学技術庁無機材料研究所、江良皓、三島修両氏に深く感謝いたします。

BP の試料を提供していただきました、横浜国立大学工学部、熊代幸伸教授に深く感謝いたします。

blackP の試料を試料を提供していただきました、広島大学理学部、谷口雅樹教授に深く感謝いたします。

GaAs-AlAs-GaAs ヘテロ薄膜の試料を提供していただきました、大阪大学産業科学研究所、井上恒一講師に深く感謝いたします。

実験データの解釈にあたり非常に有益な御教示をいただきました、工学部物理工学科、花村榮一教授に深く感謝いたします。

実験データの解釈にあたり大変有益な御教示御助言をいただきました、高エネルギー物理学放射光実験施設、那須奎一郎教授に深く感謝いたします。

常日頃便宜をはかってをいただきました、石井武比古前軌道放射物性研究施設長をはじめ軌道放射物性部門のスタッフの方々に深く感謝いたします。

多くの方々に囲まれ、恵まれた三年間を過ごすことができたと感じています。最後になりましたが、軌道放射物性部門の学生をはじめ友人の皆様に深く感謝いたします。

## 参考文献及び引用文献

### 第1章

1. D. T. Tomboulian: *Encyclopedia of physics, Vol. 30 X-rays*, Edited by S. Flugge, Springer-Verlag (1957)
2. A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan: *Chemical Physics 37, X-ray spectra and chemical binding*, Springer-Verlag (1989)
3. S. Hufner: *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag (1995)
4. M. Cardona and L. Ley: *Photoemission in Solids I, II*, Springer-Verlag (1978)
5. 豊沢豊: *物性II*, 岩波書店, 293, 1963
6. F. C. Brown: *Synchrotron radiation reserch, Vol. 2 Surface and Core Excitons*; Edited by R. Z. Bachrach, PLENUM
7. R. D. Carson and S. E. Schnatterly: *Phys. Rev. Letts.* **59** 319 (1987)
8. S. Satoko: *Spectroscopy of the excited state, Core excitation and electron correlation in crystals*; Edited by B. D. Barto, PLENUM
9. O. Aita, K. Tsutsumi, K. Ichikawa, M. Kamada, M. Okusawa, and T. Watanebe: *Phys. Rev.* **B23** 5676 (1981)
10. K. Ichikawa, M. Kamada, O. Aita, and K. Tsutsumi: *Phys. Rev.* **B32** 8293 (1983)
11. M. Kamada, K. Ishikawa, and K. Tsutsumi: *Phys. Rev.* **B28** 7225 (1983)
12. *J. Phys. Chem. Data.* **8** 307 (1975)
13. Y. Ma, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Nordgren, O. D. Jonson, J-E. Rubensson, T. Boske, W. Eberhardt, and S. D. Kevan: *Phys. Rev. Lett.* **69** 2598 (1992)
14. N. Wassdahl, A. Nilsson, T. Wiell, H. Tillborg, L.-C. Doda, J. H. Guo, N. Martensson, J. Nordgren, J. N. Andersen and R. Nyholm: *Pyhs. Rev. Lett.* **69** 812 (1992)
15. N. Wassdahl, J-E. Rubensson, G. Bray, P. Bleckert, R. Nyholm, S. Cramm, N. Martensson, and J. Nordgren: *Phys. Rev. Lett.* **64** 2807 (1990)
16. H. Tillborg, A. Nilsson, T. Wiell, N. Martensson, and J. Nordgren: *Phys. Rev.* **B47** 16464 (1993)
17. P. Skytt, P. Glans, D. C. Mancini, J.-H. Guo, J. Nordgren, and Y. Ma: *Phys. Rev.* **B50** 10457 (1994)
18. J.-H. Guo, N. Wassdahl, P. Skytt, S. M. Butorin, L.-C. Duda, C. J. Englund, and J. Nordgren: *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1561 (1995)
19. A. Nilsson, P. Bennich, T. Well, N. Martensson, J. Nordgren, O. Bjorneholm, and J. Stohr: *Phys. Rev.* **B51** 10244 (1995)
20. R. C. C. Perera, C. H. Zhang, T. A. Callcott, and D. L. Ederer: *J. Appl. Phys.* **66**

3676 (1989)

21. Y. Ma: Phys. Rev. B49 5799 (1994)
22. J. A. Carlisle, E. L. Shirley, E. A. Hudson, L. J. Terminello, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, and F. J. Himpsel: Phys. Rev. Lett. 74 1234 (1995)
23. Q-Y. Dong, W. L. O'Brien, J. J. Jia, T. A. Callcott, D. R. Mueller, and D. L. Ederer: Phys. Rev. B46 15116 (1992)
24. K. E. Miyano, D. L. Ederer, T. A. Callcott, W. L. O'Brien, J. J. Jia, L. Zhou, Q.-Y. Dong, Y. Ma, J. C. Woicik, and D. R. Mueller: Phys. Rev. B48 1918 (1993)
25. J-E. Rubensson, D. Mueller, R. Shuker, D. L. Ederer, C. H. Zhang, J. J. Jia, and T. A. Callcott: Phys. Rev. Lett. 64 1047 (1990)
26. K. L. Tsang, J. E. Rowe, T. A. Callcott, and R. A. Logan: Phys. Rev. B38 13277 (1988)
27. W. L. O'Brien, J. J. Jia, Q-Y. Dong, T. A. Callcott, K. E. Miyano, D. L. Ederer, D. R. Mueller, and C. C. Kao: Phys. Rev. B47 140 (1993)
28. K. L. Tsang, C. H. Zhang, T. A. Callcott, E. T. Arakawa, and D. L. Ederer: Phys. Rev. B35 8374 (1987)
29. J. J. Jia, W. L. O'Brien, T. A. Callcott, Q-Y. Dong, J-E. Rubensson, D. R. Muller, and D. L. Ederer: Phys. Rev. Lett. 67 731 (1991)
30. ラウドン: 光の量子論, 内田老鶴圃 (1973)
31. 水島三一郎、島田武彦: 赤外吸収とラマン散乱, 共立出版 (1958)

## 第2章

### 2-1

1. B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shinabukuro and B. K. Fujikawa: Atomic Data and Nuclear Data Tables 27 1 (1982)
2. Samson: *Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy*
3. R. L. Jonson: *Hnadbook on Synchrotron Radiation* Vol.1 chap. 3 (1983)
4. 村松康司、大石泰生、前沢秀樹: KEK Internal 87-10 (1987)
5. 浜松ホトニクス株式会社: MCP アッセンブリ技術資料 (1991)
6. S. Shin, A. Agui, M. Fujisawa, Y. Tezuka and T. Ishii: Rev. Sci. Instrum. 66 1584 (1995)
7. 日経サイエンス 281 27 (1995)

8. J. Nordgren and R. Nyholm: Nuc. Inst. Meth. A246 242 (1986)

9. J. Nordgren, G. Bray, S. Cramm, R. Nyholm, J-E. Rubensson and N. Wassdal: Rev. Sci. Instrum. 60 1690 (1989)
9. T. A. Callcott, K. L. Tsang, C. H. Zhang, D. L. Ederer and E. T. Arakawa: Rev. Sci. Instrum. 57 2680 (1986)
11. 村松康司: 博士論文 アンジュレータ斜入射分光器を用いた放射光励起蛍光 X線分光法に関する研究 (1992)

### 2-2

1. *Hnadbook on Synchrotron Radiation* Vol.1 (1983)
2. 日本物理学会編: シンクロトロン放射 培風館 (1986)
3. T. Harada, M. Itou and T. Kita: Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 503, 144 (1984)
4. A. Kakizaki, K. Soda, M. Fujisawa, S. Suga, T. Mori, Y. Watanabe, T. Ishii, M. Taniguchi, M. Ikezawa, S. Suzuki, H. Sugawara, Y. Kamiya, T. Miyahara, K. Tanaka, H. Kato, K. Ito, A. Yagishita, Y. Satow, T. Kosuge, S. Sato, S. Asaoka and N. Kanaya: Rev. Sci. Instrum. 60 1893 (1989)
5. M. Itou, T. Harada and T. Kita: Appl. Opt. 28 146 (1989)
6. 柿崎明人: 放射光 5 317 (1992)
7. M. Fujisawa, A. Harasawa A. Agui, M. Watanabe, A. Kakizaki, S. Shin, T. Ishii, T. Kita, T. Harada, Y. Saioh and S. Suga: Rev. Sci. Instrum. (1995)
8. A. Yagishita, S. Masui, T. Toyoshima, H. Maezawa and E. Shigemasa: Rev. Sci. Instrum 63 1351 (1992)
9. A. Yagishita and E. Shigemasa: Rev. Sci. Instrum 63 1383 (1992)
10. 柳下明: 分光研究 41 120 (1992)
11. 繁政英治, 柳下明: 放射光 6 3 (1993)
12. C. T. Chen: Nucl. Instr and Meth. A256 595 (1987)

## 第3章

### 3-1

1. M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky: *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer-Verlang (1988)
2. L. Ley, S. P. Kowalczyk, R. A. Pollak, D. A. Shirley: Phys. Rev. Lett. 29, 1088 (1972)

3. D. T. Tomboulia: *Encyclopedia of physics, Vol. 30 X-rays*, Edited by S. Flugge, Springer-Verlang (1957)
4. F. C. Brown, R. Z. Bachrach, M. Skibowsik: *Phys. Rev.* B15 4781 (1997)
5. X. Weng, P. Rez, P. E. Batson: *Solid State Comm.* 74 1013 (1990)
6. P. E. Batson: *Pys. Rev.* B44 5556 (1991)
7. P. E. Batson: *Pys. Rev.* B47 6898 (1993)
8. M. Altarelli and D. L. Dexter: *Phys. Rev. Lett.* 29 1100 (1972)
9. F. Evangelisti, F. Patella, R. A. Riedel, G. Margaritondo and P. Fiorini: *Phys. Rev. Lett.* 53 2504 (1984)
10. S. Shin, A. Agui, M. Watanabe, M. Fujisawa, Y. Tezuka, and T. Ishii: *J. Elec. Spec. Rel. Phem.* (1996)
11. A. Bianconi, R. Del Sole, A. Selloni, P. Chiaradia, M. Fanfoni, and I. Davoli: *Solid State Comm.* 64, 1313 (1987)
12. J.E. Rubensson, D. Mueller, R. Shuker, D.L. Ederer, C.H. Zhang, J. Jia and T.A. Callcott; *Phys. Rev. Lett.* 64, 1047 (1990)
13. K.E. Miyano, D. L. Ederer, T. A. Callcott, W. L. O'Brien, J. Jia, L. Zhou, Q.-Y. Dong, Y. Mam J. C. Woicik and D. R. Muller: *Phys. Rev.* B48 1918 (1993)
14. A. L. Wachs, T. Miller, T. C. Hsieh, A. P. Shaapiron and T. -C. Chiang: *Phys. Rev.* B32 2326 (1985)
15. D. H. Rich, G. E. Franklin, F. M. Leible, T. Miller and T. -C. Chiang: *Phys. Rev.* B40 11804 (1989)
16. H. R. Philipp, H. Ehrenreich: *Phys. Rev.* 127, 1550 (1963)

### 3-2

1. 三島修、江良皓: *化学と工業*, 42, 123, 1989
2. 江良皓: *セラミックス*, 24 544, 1989
3. 科学技術庁無機材料研究所; 研究報告 第27号 窒化ほう素に関する研究 (1981)
4. D. R. Wiff and J. Keown; *J. Chem. Phys.* 47, 3113 (1967)
5. J. C. Phillips; *J. Chem. Phys.* 48, 5740 (1968)
6. L. A. Hemstreet, Jr. and C. Y. Fong; *Phys. Rev.* B6, 1464 (1972)
7. A. Zunger and Freeman; *Phys. Rev.* B15, 2030 (1978)
8. H. C. Hwang and J. Henkel; *Phys. Rev.* B17, 4100 (1978)
9. Y. F. Tsay, A. Vaidyanathan and S. Snitra; *Phys. Rev.* B19, 5422 (1979)
10. R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti and P. Dellarole; *Phys. Rev.* B24, 4170 (1981)
11. C. Prasad and J. D. Dubey; *Phys. Stat. Sol. (b)* 125, 629 (1984)
12. R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Choen; *Phys. Rev.* B34, 1071 (1986)

13. K. T. Park, K. Terakura and N. Hamaada; *J. Phys. C* 20, 1241 (1987)
14. E. K. Takahashi, A. T. Lino, A. C. Ferraz and J. R. Leite; *Phys. Rev.* B41, 1691 (1990)
15. Y. N. Xu and W. Y. Chiong; *Phys. Rev.* B44, 7787 (1991)
16. K. Kikuchi, T. Uda, A. Sakuma, M. Hirao and Y. Murayama, *Solid State Comm.* 81, 653 (1992)
17. M. P. Surh, S. G. Louis, and M. L. Choen; *Phys. Rev.* B43, 9126 (1991).
18. V. A. Fomichev and M. A. Rumsh; *J. Phys. Chem. Solids* 29, 1015 (1968)
19. R. M. Chrenko; *Solid State Comm.* 14, 511 (1974)
20. P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Grifffis, L. C. Mansur, R. Marshall and E. A. Pascoe; *Phys. Rev.* 115 (1967)
21. N. Miyata, K. Morioka, O. Mishima, M. Fujisawa, and T. Hattori; *Phys. Rev.* B40, 12028
22. A. Chayahara, Y. Yokoyama, T. Imura, Y. Osaka, and M. Fujisawa; *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 440 (1988)
23. H. Yokoyama, M. Okamoto, T. Hamada, T. Imura, Y. Osaka, A. Chayahara and M. Fujisawa; *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 555 (1989)
24. A. Onodera, M. Nakatani, M. Kobayashi, Y. Nisida and O. Mishima; *Phys. Rev.* B48, 2777 (1993)
25. S. Shin, A. Agui, M. Fujisawa, T. Ishii, Y. Minagawa, Y. Suda, A. Ebina, O. Mishima and K. Era; *Phys. Rev.* B52 11853 (1995)
26. J. Barth, Kunz and T. M. Zimkina; *Solid Stat. Comm.* 36, 456 (1980)
27. B. M. Davies, F. Bassani, F. C. Brown and C. G. Olson; *Phys. Rev.* B24, 3537 (1981)
28. O. Mishima, S. Yamaoka and O. Fukunaga; *J. Appl. Phys.* 61, 2822 (1987)
29. A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, O. Mishima, K. Era, E. Shigemasa, and A. Yagishita; *Jurnal of electroscopy and related phenomenon* (1996)
30. 豊沢豊: *物性II*, 岩波書店, 293, 1963
31. Y. Ma, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Guo, J. Nordgren, P. D. Johnson, J.-E. Rubensson, T. Boske, W. Eberhardt and S. D. Kevan; *Phys. Rev. Lett.* 69, 2598 (1992)
32. P. D. Jonson and Y. Ma; *Phys. Rev.* B49, 5024 (1994)
33. 皆川康幸: 東京農工大学大学院 修士論文 *SOR* を用いた *cBN* 及び *TiO<sub>2</sub>* の光電子放出特性 (1991)

### 3-3

1. Y. Kumashiro; *J. Mater. Res.* 5 2933 (1990)
2. D. J. Stukel; *Phys. Rev.* B1 4791 (1970)

3. O. A. Golikova; *phys. stat. sol. (a)*51 11 (1979)
4. R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang, and M. L. Cohen; *Phys. Rev. B*34 1071 (1986)
5. M.-Z. Huang and W. Y. Ching; *J. Phys. Chem.* 46 977 (1985)
6. C. Prasad, and M. Shay; *phys. stat. sol. (b)*154 201 (1989)
7. B. N. Onwugba; *Solid State Comm.* 89 289 (1994)
8. P. R. Hernandez, M. G. Diaz, and A. Munoz; *Phys. Rev. B*51 14705 (1995)
9. R. J. Archer, R. Y. Koyama, E. E. Lobner, and R. C. Lucas; *Phys. Rev. Lett* 12 538 (1964)
10. V. V. Nemoshkalenko and V. G. Aleshin; *Sovi. Phys.-Solid State* 12 46 (1970)
11. D. W. Fischer and W. L. Baum; *J. Appl. Phys.* 37 768 (1965)

### 3-4

1. 森田章: *固体物理* 19 63 (1984)
2. S. Endo, Y. Akahama, S. Terada, and S. Narita; *J. J. Appl. Phys.* 21 L482 (1982)
3. M. Taniguchi, S. Suga, M. Seki, A. Mikuni, S. Asaoka, H. Kanzaki, Y. Akahama, Y. Endo, and S. Narita; *Phys. Rev. B*30 4555 (1984)
4. Y. Harada, K. Murano, I. Shirovani, T. Takahashi, and Y. Murayama; *Solid State Comm.* 44 877 (1982)
5. M. Taniguchi, S. Suga, M. Seki, H. Sakamoto, H. Kanzaki, Y. Akahama, S. Terada, S. Endo, and S. Narita; *Solid State Comm.* 45 59 (1983)
6. H. Asahina, K. Shindo, and A. Morita; *J. Phys. Soc. Jpn.* 51 1193 (1982)
7. T. Takahashi, K. Shirovani, S. Suzuki, and T. Sagawa; *Solid State Comm.* 45 945 (1983)
8. N. B. Goodman, L. Ley, and D. W. Bullett; *Phys. Rev. B*27 7440 (1983)
9. M. Taniguchi, M. Seki, S. Suga, A. Mikuni, H. Kanazaki, Y. Akahama, S. Endo, and S. Narita; *Phys. Rev. B*28 1165 (1983)
10. T. Takahashi, H. Tokailin, S. Suzuki, T. Sagawa, and I. Shirovani; *Phys. Rev. B*29 1105 (1984)
11. A. Kotani and T. Nakano; *Solid State Comm.* 51 97 (1984)
12. M. Taniguchi, S. Suga, M. Seki, H. Sakamoto, H. Kanzaki, Y. Akahama, S. Endo, S. Terada, and S. Narita; *Solid State Comm.* 49 867 (1984)
13. Y. Hayashi, T. Takahashi, H. Asahina, T. Sagawa, and A. Morita; *Phys. Rev. B*30 1891 (1984)
14. T. Takahashi, H. Ohsawa, N. Gunasekara, H. Ishii, T. Sagawa, T. Miyamoto and H. Kato; *Phys. Rev. B*33 1485 (1986)
15. T. Taniguchi, N. Gunankara, H. Ishii, T. Kinoshita, S. Sagawa, H. Kato, T. Miyahara and I. Shiratani; *Phys. Rev. B*33 4324 (1986)
16. M. Taniguchi, J. Ghisen, R. L. Johnson, S. Suga, Y. Akahama, and S. Endo; *Phys.*

Rev. B39 11160 (1989)

## 第 4 章

### 4-1

1. 日本物理学会編: *半導体超格子の物理と応用* 培風館
2. M.-Z. Huang and W. Y. Ching; *Phys. Rev. B*47 9449 (1993)
3. Q.-Y. Dong, W. L. O'Brien, J. J. Jia, T. A. Callcott, D. R. Mueller and D. L. Ederer; *Phys. Rev. B*46 15116 (1992)
4. K. C. Hass; *Phys. Rev. B*40 5780 (1989)
5. K. L. Tsang, J. E. Rowe, T. A. Callcott, and R. A. Logan; *Phys. Rev. B*38 13277 (1988)
6. M. K. Kelly, D. W. Niles, P. Perfetti, E. Colavita, A. Savoia, G. Margaritondo, and M. Henzler; *Phys. Rev. B*32 5525 (1985)
7. J. Nithianandam and S. E. Schnatterly; *Phys. Rev. B*42 3038 (1990)
8. K. Inoue, C. Wu, K. Shiba, and H. Nakashima; *UVSOR Activity Report* 171 (1993)
9. R. C. C. Perera, C. H. Zhang, T. A. Callcott, and D. L. Ederer; *J. Appl. Phys.* 66 3676 (1989)
10. A. K. Saxena; *Phys. Stat. Sol. (b)*105 777 (1981)



## 発表論文

### 本研究に直接関係ある発表論文

1. *Soft X-ray spectrometer for undulator radiation*  
Shin, S., Agui, A., Fujisawa, M., Tezuka, Y., Ishii, T., and Hirai, N.  
Rev. Sci. Instrum. **66** 1584 (1995)
2. *Varied-line spacing plane grating monochromator at BL-19B of the Photon Factory*  
Fujisawa, M., Harasawa, A., Agui, A., Watanabe, M., Kakizaki, A., Shin, S.,  
Ishii, T., Kita, T., Harada, T., Saitoh, Y., and Suga, S.  
Rev. Sci. Instrum. (1996)
3. *Resonant photoemission study of Boron 1s exciton of the wide-band-gap  
semiconductor cBN*  
Shin, S., Agui, A., Fujisawa, M., Tezuka, Y., Ishii, T., Minagawa, Y., Suda,  
Y., Ebina, A., Mishima, O., and Era, K.  
Phys. Rev. **B52** 11853 (1995)
4. *Soft-X-Ray emission spectra and band structure in cubic boron nitride*  
Agui, A., Shin, S., Fujisawa, M., Tezuka, Y., Ishii, T., Mishima, O., Era, K.,  
Shigemasa, E., and Yagishita, A.  
(The 11th international conference on vacuum ultraviolet radiation physics)  
Journal of elec. spectr. & related phenomena (1996)
5. *Soft-X-Ray Fluorescence and Inelastic-Light-Scattering Studies of Solids*  
Shin, S., Agui, A., Watanabe, M., Fujisawa, M., Tezuka, Y., and Ishii, T.  
(The 11th international conference on vacuum ultraviolet radiation physics)  
Journal of elec. spectr. & related phenomena (1996)
6. *Resonant soft x-ray emission study in relation to the band structure of cBN*  
Agui, A., Shin, S., Fujisawa, M., Tezuka, Y., Ishii, T., Muramatsu, Y.,  
Mishima, O., and Era, K.  
Phys. Rev. B 投稿中

## その他の発表論文

1. *Soft X-ray emission study of  $YNi_2B_2C$  and  $LaNi_2B_2C$ : Observation of  $B_{2p}$ -partial  
density of states*  
Shin, S., Agui, A., Watanabe, M., Fujisawa, M., Tezuka, Y., Ishii, T.,  
Kobayashi, K., Fijimori, A., and Takagi, H.  
Phys. Rev. **B52** 15082 (1995)
2. *Resonant Soft X-ray Emission Study of Rutile ( $TiO_2$ )*  
Tezuka, Y., Shin, S., Agui, A., Fujisawa, M., and Ishii, T.  
J. Phys. Soc. Jpn. Jun. (1996)
3. *Resonant Soft X-ray Fluorescence Study of Rutile ( $TiO_2$ )*  
Tezuka, Y., Shin, S., Agui, A., Fujisawa, M., Ishii, T., and Yagishita, A.  
(The 11th international conference on vacuum ultraviolet radiation physics)  
Journal of elec. spectr. & related phenomena (1996)

