

VUV-11 特集

## 軟 X 線 発 光 実 験

辛 埴

東京大学物性研究所\*

## Soft X-Ray Emission Study of Solids

Shik SHIN

*Synchrotron Radiation Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo*

Soft x-ray emission spectroscopy (SXES) has been recently carried out by using synchrotron radiation and it is found that SXES gives important information about the angular momentum, because it is a dipole transition. It is caused mainly within the same atomic species, because the core hole is strongly localized. Thus, the partial components of the density of states localized at the atom can be studied by SXES. Especially, it is evident for the light element, such as B, C, N, and O elements. Furthermore, inelastic-light-scattering process by various excitation photon energies corresponding to the resonance state of the electronic structure has been found in the soft x-ray region for several materials as well as the fluorescence process.

## 1. 序 ; 難しくて簡単な? 軟 X 線発光実験

現在は、光電子分光全盛の時代である。光電子分光が物質の電子状態や、表面状態の解明に果たした役割は、極めて大きい。また、高分解能の光吸収実験も最近盛んになりつつある。この方法だと、光電子に比べれば実験が比較的簡単である。また、円偏光用の挿入光源の出現もあって、磁気円二色性の吸収実験も最近の新しい話題である。こういった軟 X 線領域の実験に比べて、蛍光実験は電子線や強力 X 線管を用いて非常に古くから行われていた分野である。しかし、シンクロトロン放射光を利用した本格的な軟 X 線発光実験は、実験技術の難しさ故に、ここ数年来始まった

ばかりである<sup>1-3)</sup>。最近の急激な進展は、高輝度光源の出現に負うところが大きい。ALS でいろいろと興味ある実験が最近行われているのは、このためである。軟 X 線発光実験は強度が極めて弱いために高輝度光源を用いなければほとんど実験は不可能である。また、電子技術の進歩もあって、微弱光を測定できるマルチチャンネル位置検出器が安定に供給でき始めるようになったのも無視できない影響がある。

現在、精力的に軟 X 線領域の発光実験を行っているグループはスウェーデン、ドイツ、アメリカ、日本である。日本では NTT の村松氏の B 化合物のラマン散乱の実験<sup>4)</sup>が放射光を利用したも

\* 東京大学 物性研究所 軌道放射物性研究施設  
〒188 東京都田無市緑町 3-2-1  
TEL 0424-69-2140 FAX 0424-61-5401  
e-mail shin@ins. u-tokyo. ac. jp

のとしては始めてであるといつて良いと思われる。これについては、文献5に既に詳しい解説があるので参照されたい。今の所、論文の数はまだ少ないが、放射光を使った軟X線発光実験でなければできないような画期的データが既に出始めており、物質科学にとっても、新しい分光学としても大きな発展が期待できる。

軟X線発光実験は以下のような特徴を持っている。①双極子遷移に従うために明確な選択則を持つので、部分状態密度を知ることができる。②内殻正孔が局在しているために、特定の原子に局在した状態密度を知ることができる。③酸素、炭素、ボロン、窒素などの軽元素の研究ができる。これらの物質は、材料工学的に極めて重要な物質であるが、光電子分光では、これらの原子の散乱断面積が著しく小さく観測が難しいので、ほとんどこれまで研究が進んでこなかったものである。④光電子分光と異なり、電子を使わないためにいわゆるチャージアップという現象がなく、絶縁体でも測定できる。⑤光の平均自由行程が長いので、表面処理があまりいらなく、バルクの情報を知ることができる。この超高真空がいないメリットの効果は極めて大きい。超高真空が光電子分光実験普及の最大の障害になっていることを考えると、軟X線発光実験はこの分野の素人でも簡単に実験できる可能性を秘めていることになる。将来はEXAFS並の簡便な、物質を選ばない、測定方法になる可能性がある。これはもちろん、微弱光克服という測定技術の進歩を待たなくてはならない。最後に、⑥軟X線発光の成分には、1次光学過程である蛍光成分と2次光学過程であるラマン散乱成分の二種類があり、両者は通常混ざって観測される。普段は特に区別する必要はないが、それぞれ異なる情報を持つので、使い分ければそのメリットは大きい。しかし、ラマン散乱の現象があまりみつかっていないので、この現象で何が観測可能かはこれからの課題である。世界中でこの現象を観測しようと必死になっている最中であるといつ

てもよい。

## 2. 実験方法

図1は物性研が作製した軟X線発光装置の平面図である<sup>6)</sup>。基本的には、SOR-RINGのBL2にある光電子分光装置をモデルに作られた。システムの構成・配置、サンプルのトランスファーの仕方、サンプルホルダーにいたるまで同じであるので、SOR-RINGのBL2の使用経験者は比較的容易に実験できるはずである。図1上図中で、13は試料準備槽、1は実験槽、右半分が発光分光器である。2がサンプル、4が回折格子、7が位置検出器を表している。回折格子は固定で、検出器

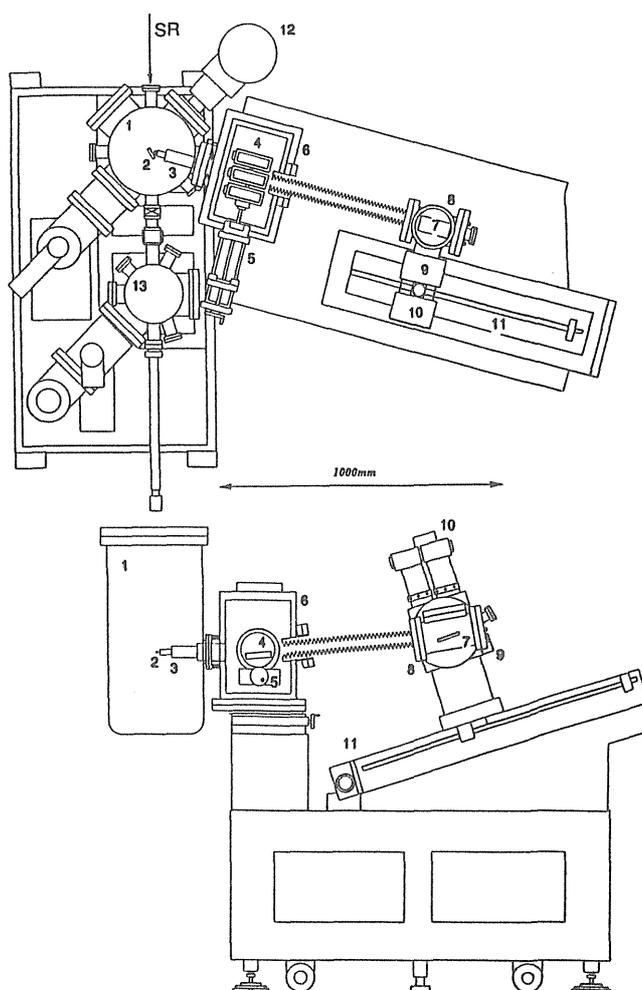


Figure 1. Out line of the soft X-ray emission (SXE) spectrometer. 1: Experimental chamber, 2: Sample, 3: Entrance slit, 4: Gratings, 5: Grating selector, 6: Detector, 7: Detector chamber, 8: Detector chamber, 9,10,11: XZ  $\theta$  tables, 12: Photoelectron analyzer, 13: Preparation chamber.

がX-Z- $\theta$ ステージの上に乗っており、ローランド円の条件を満足するようにエネルギースキャンをしている。

図2は、外国も含めた様々な発光分光器の側面図を同じスケールの上で比較したものである。(a)がNordgren<sup>7)</sup>, (b)がEderer・Callcott<sup>8)</sup>, (c)がNTTの村松氏<sup>9)</sup>のもの(東北大学の柳原氏のものと同じ), (d)が物性研のもの<sup>6)</sup>である。Sはスリット, Gは回折格子, Dは検出器を表している。(c)が不当間隔回折格子を使用している以外は、基本的には、似たような光学配置になっ

ている。このなかで物性研のものが一番大きく、また、回折格子の曲率、溝本数とも他の分光器の倍程である。このままでは、我々の分光器が一番よく、分解能が合計4倍以上あがるはずであるが、現状は必ずしもそうはなっていない。これは、サンプル上でのスポットサイズの小ささが発光分光器の分解能に比例するからである。極言すれば、スポットサイズの小ささは、輝度に比例しているので、輝度が発光の分解能・強度を決めているとあって良い。発光実験は、最も高輝度が求められる実験の1つであるといわれる所以である。我々の発光分光器を極端に大きくしたのは(サイズだけでなく、回折格子曲率、溝本数も)、あまり輝

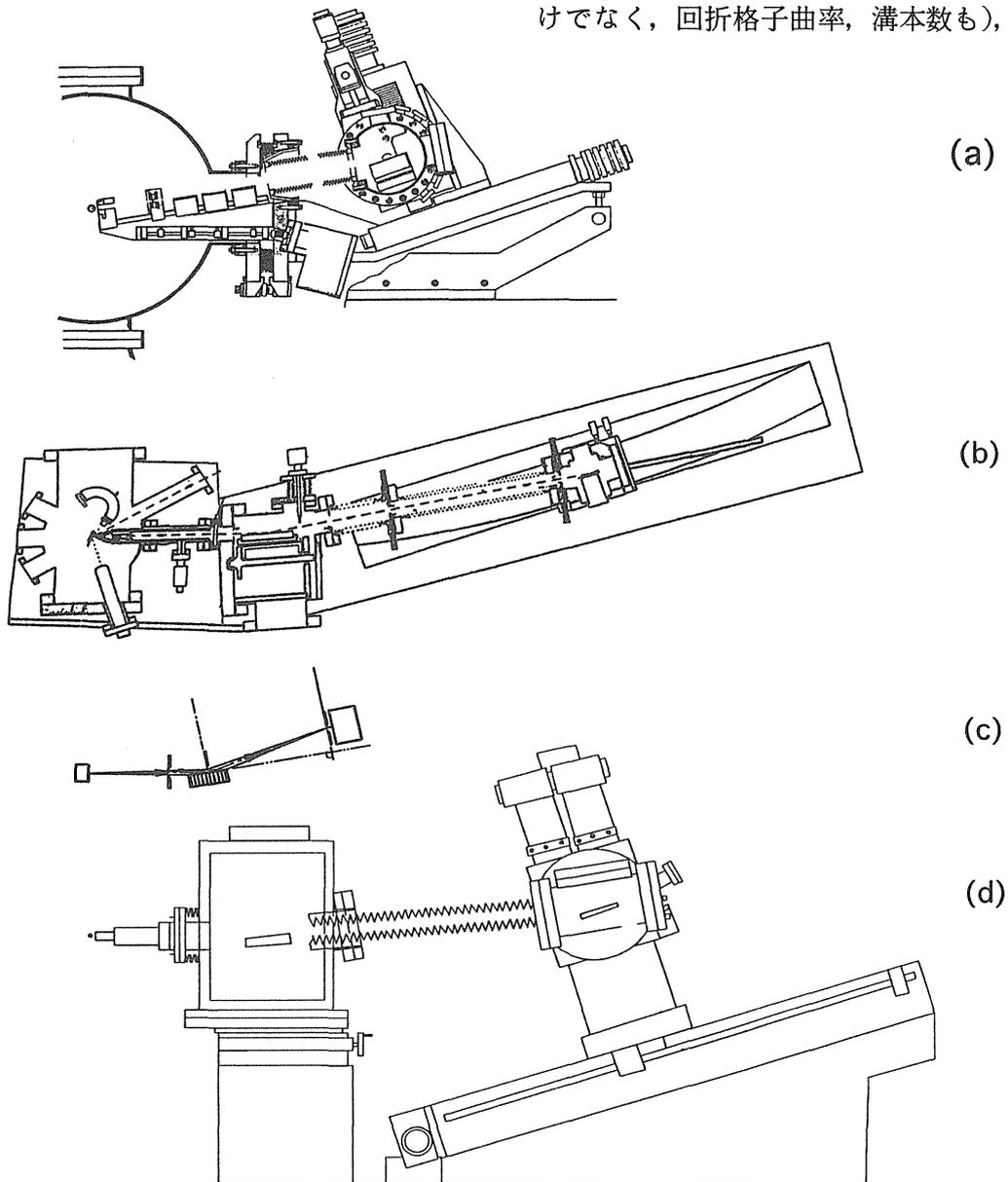


Figure 2. Comparison among various soft x-ray emission spectrometers.

度が高くない光源を、補うために生じた結果である。

軟 X 線発光実験は前節で述べたような種々の利点をもっているにも関わらず、光電子分光に比べ、高輝度光源が出現するまであまり普及してこなかった。これは、ひとえに発光強度が弱いからである。斜入射の分光系を採用する限り、これは避けられない宿命である。軟 X 線発光分光器ではいずれも高効率の 2 次元位置検出器を使用しているが、分解能、強度ともまだ開発途上であるといつてよい。特に、感度を上げるために複雑な構造をとっており、MCP がよく放電する事故が多い。

### 3. 物質科学に最適な蛍光実験

放射光を利用した軟 X 線発光実験は、選択的に内殻準位を励起するために、価電子帯のうち、特定な原子のみから蛍光スペクトルを観測することができる。従って、特に多元系の物質の研究に有効である。例えば、図 3 の黒丸は、最近発見された超伝導体  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の  $\text{C1s}$  発光、 $\text{B1s}$  発光、光電子分光のスペクトルを比較したものである<sup>10)</sup>。光電子分光は、散乱断面積の関係から、ほとんど  $3d$  成分を反映している。一方、 $\text{C1s}$  発光では  $\text{C2p}$  部分状態密度が、 $\text{B1s}$  発光では  $\text{B2p}$  状態密度が観測される。波線は部分状態密度のバンド計算である<sup>11)</sup>。実線は実験に合わせるために、それに分解能と内殻のライフタイムの幅をつけたものである。図から、実験のスペクトルは部分状態密度のバンド計算でよく再現されることがわかる。結合エネルギーが高くなるに従って、実験の強度比が減少するのが観測される。これは、 $2p$  成分よりも  $2s$  成分が多くなっていることを表している。特に  $\text{C1s}$  発光の  $13\text{eV}$  付近の構造ではほとんど  $2s$  成分である。このこともバンド計算の結果とよい一致を示している。

$\text{B1s}$  の軟 X 線発光及び、光電子分光では、実験、バンド計算とも、価電子帯の  $\text{Ni3d}$  及び  $\text{B2p}$

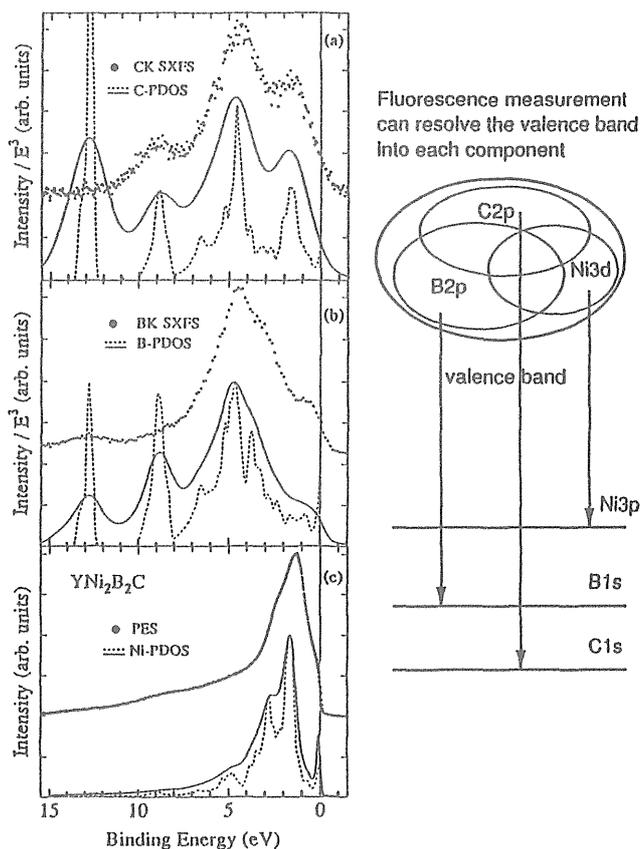


Figure 3. Panels (a), (b), and (c) show the CK- and BK-SXE spectra and the valence-band photoelectron EDC of  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  as compared with the calculated local DOS curves. Dots are the SXE spectrum. The dashed lines are the  $\text{C}2s2p$ -,  $\text{B}2s2p$ -, and  $\text{Ni}3d$ -partial density of states (PDOS) curves<sup>11)</sup> and the full lines are their partial DOS curves modified by the instrumental and lifetime broadening.

成分の部分状態密度によるフェルミ面が明確に観測される。一方、 $\text{C1s}$  の軟 X 線発光ではフェルミ面は観測されなかった。超伝導の起源に  $\text{Ni3d}$  や  $\text{B2p}$  が重要な役割をしていることが分かる。図 4 は超伝導体  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と常伝導体  $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$  のスペクトルの比較を行ったものである。超伝導体になる  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の方が  $\text{B2p}$  成分の状態密度が高いことがわかった。これは BCS 理論を支持しているバンド計算の結果とよく一致する。一方、光電子分光では両者にほとんど差がないことがわかった。このことは、超伝導機構には  $3d$  成分よりも  $\text{B2p}$  成分が主として寄与していることを表しており、このこともバンド計算の結果と一致する。光電子分光では断面積の関係から遷移金属  $\text{Ni3d}$  の状態密度を知ることができるが、 $\text{B}$  や  $\text{C}$  の様な軽

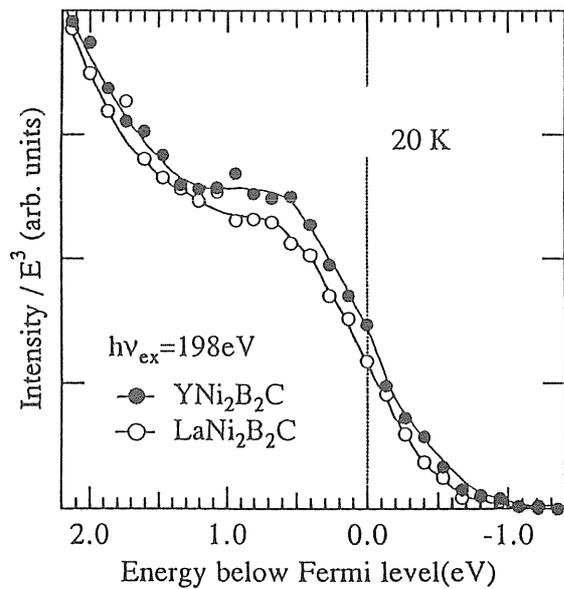


Figure 4. The BK-SXE spectra of  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (black circles) and  $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (open circles) near the Fermi edge.

元素の部分状態密度を知ることは極めて難しい。軟 X 線蛍光・ラマン散乱では、多元系の部分状態密度を元素に分けて観測することができる。このような部分状態密度に分けて化合物を研究するスタイルは、物質科学の研究に適しており、将来は、最もポピュラーな研究スタイルになるものと思われる。

#### 4. 遷移金属化合物、希土類化合物の軟 X 線蛍光・ラマン散乱

図5は様々な  $\text{ScBr}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  の軽い遷移金属化合物の遷移金属 2p 発光と光電子分光スペクトルを比較したものである<sup>12)</sup>。実線が光電子分光、点が軟 X 線発光スペクトルである。 $\text{ScBr}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  の名目上の 3d 電子数はそれぞれ 0, 0, 1, 2 個である。遷移金属 2p 軟 X 線発光は選択則から、遷移金属 3s 成分と 3d 成分が観測される。光電子分光で観測されている遷移金属 3p と酸素 2s は軟 X 線発光には観測されない。価電子帯は、主として酸素 2p から成り立っていることはよくわかっているが、発光スペクトルからは、かなり強い 3d 成分の強度があり、3d 成分と酸素 2p 成分が強く混成しているのがわか

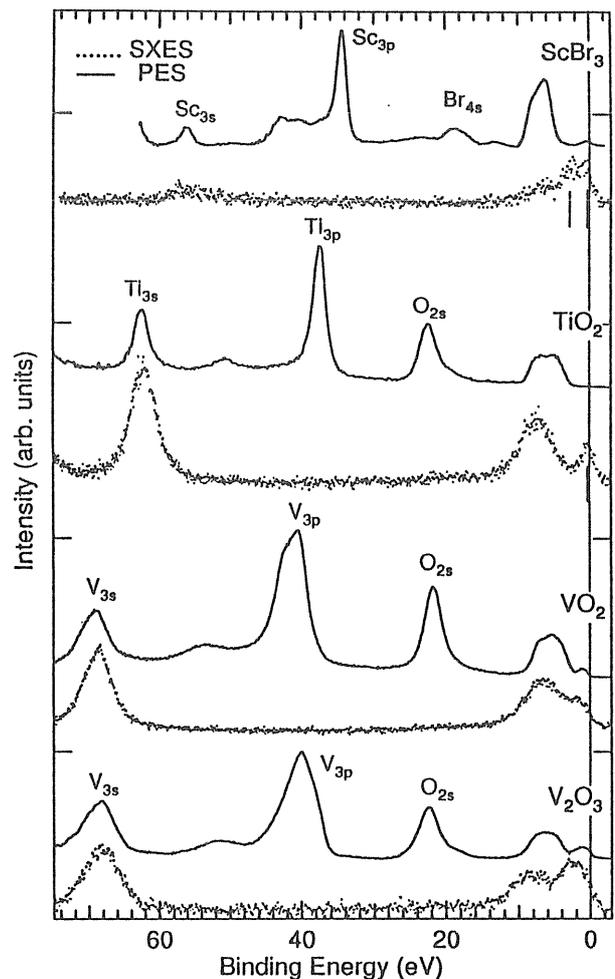


Figure 5. Photoemission spectra (solid curves) and SXE spectra (dots) of several early transition metal compounds.

る。一方、これまで光電子分光で 3d 成分と言われてきたフェルミ面付近の構造の強度は 3d 電子数に比例して増えている。これらのスペクトルは一次光学過程である蛍光成分を反映したものであるが、光電子分光の傾向とよく一致する。

一方、図5の  $\text{ScBr}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  のスペクトルで、縦線で示したスペクトルは、励起エネルギーを増やしてゆくと発光エネルギーが比例して増加する。2次光学過程であるラマン成分を表したものである。この強度は、バナジウムからスカンジウム化合物になるに従って、強度が増大しており、あいた 3d 電子数に比例していることに対応している。

図6の上図は吸収スペクトルに対応する全発光収量スペクトルを表している。全発光収量中の縦線と数字は軟 X 線発光を測定した励起エネルギー

を表している。主として4つの構造から成り立っており、それぞれ $2p_{1/2}(L_{II})$ ,  $2p_{3/2}(L_{III})$ のスピ軌道分裂と $t_{2g}$ ,  $e_g$ の結晶場分裂を表している。

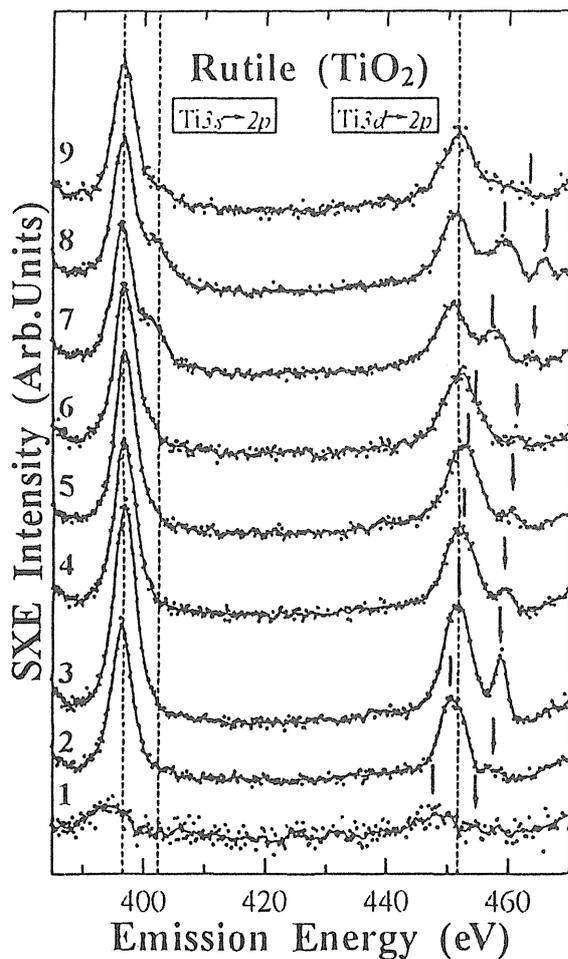
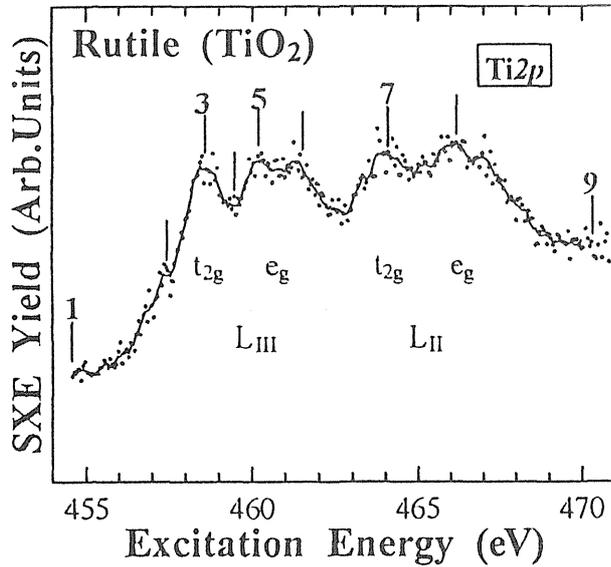


Figure 6. The upper panel shows the total photon yield spectrum of  $\text{TiO}_2$ . The lower panel shows that the  $L_{2,3}$ -SXE spectra of  $\text{TiO}_2$  measured at various photon energies. The abscissa is the SXE photon energy.

図6は $\text{TiO}_2$ の軟X線発光スペクトルの励起光依存性を表している<sup>13)</sup>。図中の矢印は励起光と同じエネルギーをもつ弾性散乱、縦線はラマン散乱のスペクトルを表しており、弾性散乱との差は約6.5eVである。図7はこのことをより明らかにするために、同じ図の横軸をラマンシフトで書いたスペクトルである。ラマン散乱の構造は常に同じラマンシフトエネルギーを持っていることがわかる。この構造は $\text{TiO}_2$ の共鳴光電子スペクトルで観測されるサテライトとほとんど同じエネルギーシフトを持っており、同じ原因により生じているものと思われる。光電子分光では、これらのサテライトは電荷移動型サテライトで解釈されている。

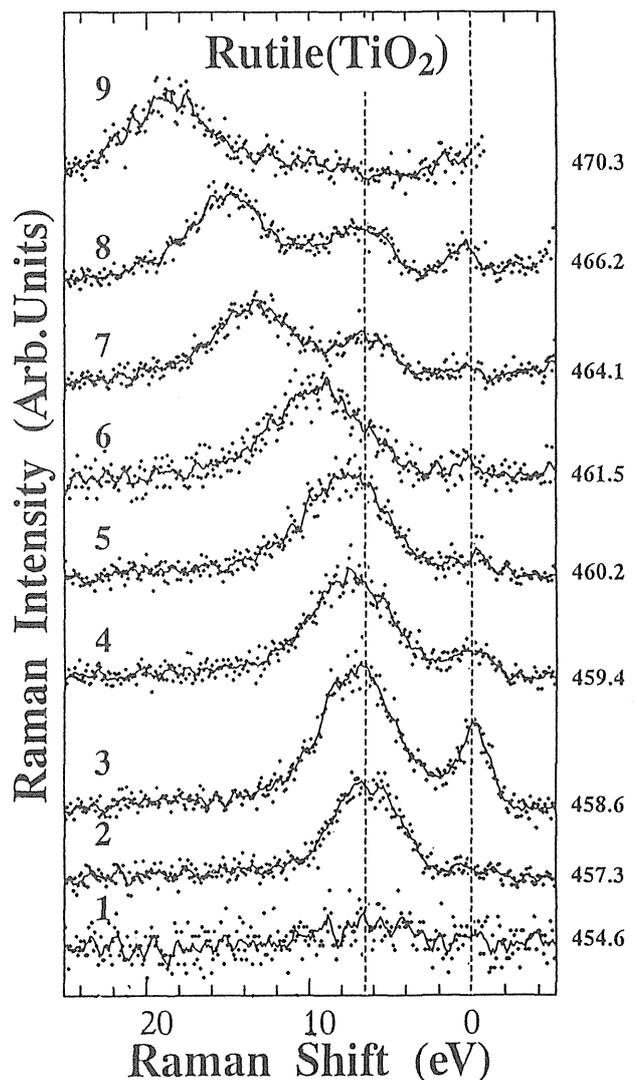


Figure 7. The  $L_{2,3}$ -SXE spectra of  $\text{TiO}_2$  measured at various photon energies. The abscissa is the Raman shift energy.

一方、希土類化合物においても軟 X 線発光スペクトルが観測されている。この場合は、蛍光スペクトルはほとんど観測されず、励起光に依存したラマン散乱の成分がほとんどである。

遷移金属化合物や希土類化合物の軟 X 線発光スペクトルではサテライト構造が観測される。このようなサテライト構造は、ラマン散乱によって生じており、初期状態の電子状態を反映していることがわかってきた。光電子分光などによる高エネルギー分光法では、励起状態の電子状態のみしか知ることができないので、これは画期的なことである。しかし、これまでほとんど研究例がなく、今この研究が望まれる。

## 5. 半導体の軟 X 線蛍光・ラマン散乱

hBN, cBN, ダイヤモンド, Si などの半導体の軟 X 線蛍光・ラマン散乱においては、励起エネルギーを変えると発光スペクトルが変化することがわかっている。スペクトルから、主として蛍光成分だけである高エネルギー励起スペクトルを引くと、ラマン散乱の成分のみを観測することができる。

図8の上図は cBN の軟 X 線発光スペクトルとその全発光収量を表している<sup>3)</sup>。それぞれ、荷電子帯と伝導体の構造に対応している。文字付きの縦線は、軟 X 線発光が測定されたところを表している。それぞれ、バンド構造の対称性の高いと

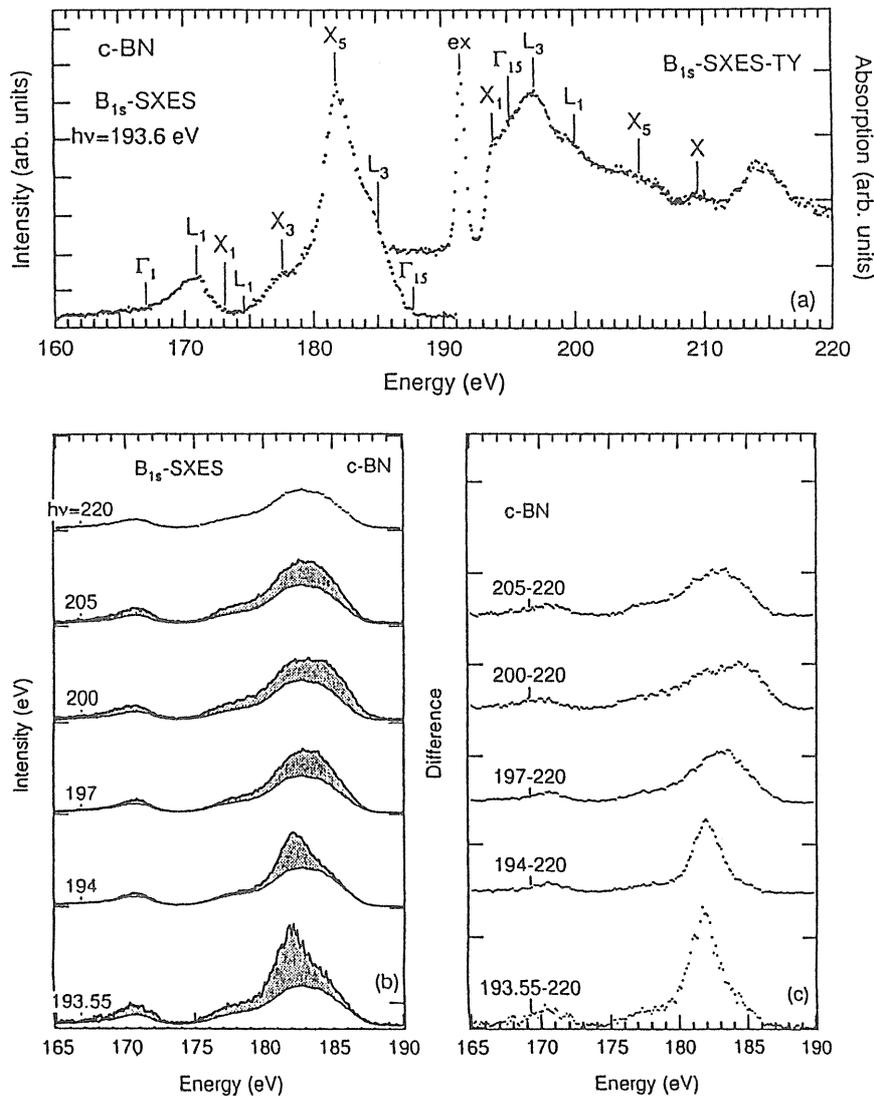


Figure 8. The B1s-SXE spectra of cBN for various photon energies and difference spectra subtracted by the spectrum measured at  $h\nu = 220$  eV.

ころに対応している。ex は B1s の内殻励起子を表している。図8左下の図は、軟 X 線発光スペクトルを表している。また、それぞれ、220eV のスペクトルを同時に書いてあり、その差分スペクトルに影をつけてある。差分スペクトルだけを抜き出して書いたのが図8右下の図である。スペクトルの構造は、励起光依存性を示しており、 $X_1$  伝導帯を励起すれば、 $X_5$  価電子帯が、 $L_1$  伝導帯を励起すれば、 $L_3$  価電子帯の強度が増大することがわかる。同様の現象は、ダイヤモンドでも発見されており、価電子帯正孔と伝導帯電子の波数ベクトルが保存することを反映している。一方、図9は N1s 内殻についての B1s の場合と同様な

軟 X 線発光と全発光収量を表したものである。やはり、励起光依存性がみられており、スペクトルの変化は B1s の場合とコンシステントな結果を与えている。N1s の場合は、内殻励起子が観測されない。これは、伝導帯の底が、B2p 成分からなり、ほとんど、N2p 成分がないことを反映している。

われわれの研究によって、ラマン散乱においては、内殻励起子の存在がスペクトルに大きな影響を及ぼしている事がだんだんわかってきた。図10はシリコンの  $L_{II, III}$  内殻励起子付近の軟 X 線発光である<sup>12)</sup>。励起光 100eV 以上で伝導帯に励起した場合は、主として状態密度の高い  $L_{11}$ ,  $L_{22}$ ,  $L_{33}$

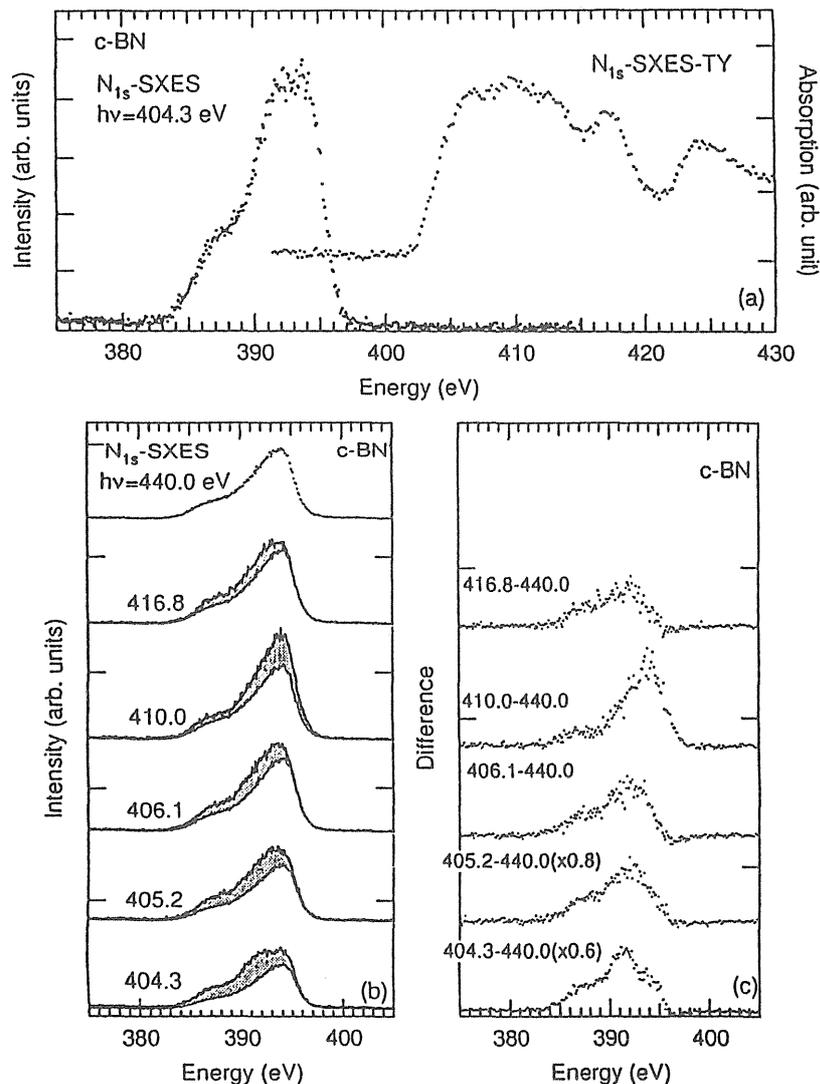


Figure 9. The N1s-SXE spectra of cBN for various photon energies and difference spectra subtracted by the spectrum measured at  $h\nu = 440$  eV.

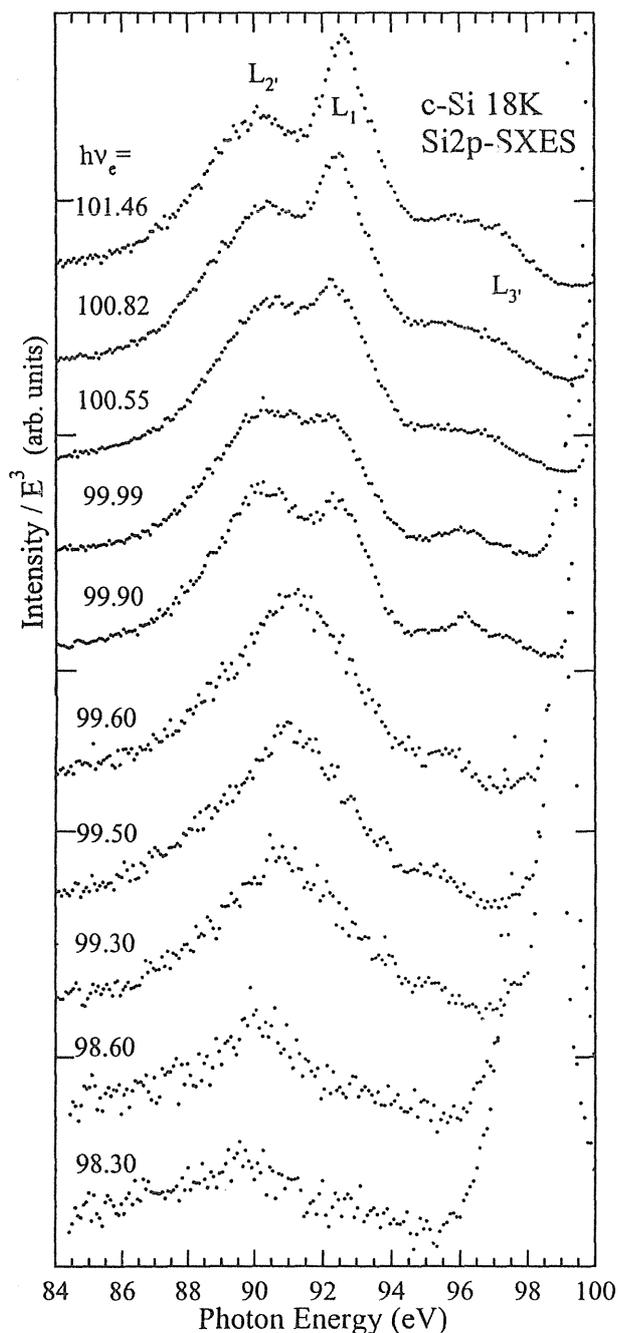


Figure 10. The  $L_{2,3}$ -SXES spectra of Si measured at various photon energies that correspond to the  $L_{2,3}$  core exciton. The abscissa is the SXE photon energy. The ordinate is the SXES intensity divided by the cube of the excitation photon energy.

のところが発光しており、大きな励起光依存性はない。これらのスペクトルは蛍光スペクトルに対応している。一方、励起光 99.6eV で内殻励起子のところに励起すると X 点付近の発光スペクトルが観測される。この現象は伝導帯の底が X 点から成り立っており、cBN の場合と同じ波数ベクトルの保存則が成り立っているものと対応して

いる。さらに、励起エネルギーが  $L_{II,III}$  励起子以下の 98.60eV 以下になっても発光が観測されることがわかる。また、発光スペクトルのピーク位置は励起エネルギーに比例して減少している。内殻励起子以下の励起エネルギーによる発光スペクトルは明らかに、仮想状態を中間状態に持つラマン散乱である。軟 X 線領域においては蛍光からラマン散乱に移行していく様子がわかる。非常に興味深い現象であるが、具体的なメカニズムはこれからである。蛍光とラマン散乱の研究においては、軟 X 線領域独特な光物性はあるものと思われるが、今後の研究の課題となろう。

## 6. 結論と今後の展望 ;

### VUV-11 に参加した感想

今年の 8 月末に第 11 回真空紫外国際会議 (VUV-11) が東京の立教大学で開かれた。軟 X 線発光の分野では、特別講演、5 つの口頭発表、13 のポスターセッションが行われ、それぞれ活発な議論が行われた。発表分野については、ポラスシリコンのような物質科学から散乱光のコヒーレンスを問題にしたような分光学にまで多岐にわたっている。成熟した分野である光電子分光に比べて、これから研究が進む未開発の分野であるという印象が強かった。また、実験に比べ、理論の数が多いことも未開拓の分野であることの現われであろう。しかし、一方では、特別講演の Nordgren の様に、表面の吸着分子の軟 X 線発光まで行っているグループもいる。さらに、このグループは、S/N は悪いがガスの軟 X 線発光まで試みているのは、驚きである。一方、ALS では軟 X 線発光の角度依存性を利用した実験が行われていて、データが既に出始めている。従って、実験に関しては、ピンからキリまで、といったところが正直なところである。しかし、それにも関わらず、和気あいあいと実験研究が進んでいるのは、この分野の古くからの指導者である Nordgren や Ederer, Callcott らの温かい人柄に

よっているからであろう。

諸外国の研究者の裾野の広さを感じさせらるが、日本の放射光を利用した軟 X 線分光は、やっと始まったばかりである。表面や、ガスなどの難しい実験に取り組んでくれるようなグループが早期に日本にも出てくるのが期待される。しかし、VUV-11 では X 線散乱の理論家が出席しなかったせいもあるが、理論研究に関しては、日本の独

壇場であった。また、X 線管や電子銃を用いた X 線発光は古くから日本でも多数の研究者によって行われているので、研究の蓄積という意味では、日本の潜在能力はかなりあるといえる。今からがんばれば、諸外国に追いつくことは不可能ではないだろう。そのためにも、一刻も早く光輝度光源を作ることも同時に望まれる。

## 文献

- 1) J. Nordgren, *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*, edited by A. S. Schlachter and F. J. Willeumier (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994), p189.
- 2) D. L. Ederer, K. E. Miyano, W. L. O'Brien, T. A. Callcott, Q.-Y. Dong, J. J. Jia, D. R. Mueller, J.-E. Rubensson, R. C. C. Perera, and R. Shuker, *ibid*, p281.
- 3) S. Shin, *Synchrotron radiation News*, **8**, 16 (1995).
- 4) Y. Muramatsu, M. Oshima, and H. Kato, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 448 (1993).
- 5) 村松康司, 尾嶋正治, 河合 潤, 加藤博雄, *X 線分析の進歩* **25**, 17 (1994).
- 6) Shin, A. Agui, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Iahii, and N. Hirai, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1584 (1995).
- 7) Callcott, K. L. Tsang, C. H. Zhang, D. L. Ederer, E. T. Arakawa, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 2680 (1986).
- 8) J. Nordgren, G. Bray, S. Cramm, R. Nyhokm, J. E. Rubensson, and N. Wassdahl, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 1690 (1989).
- 9) 村松康司, 博士論文.
- 10) Shin et al., To be published in *Phys. Rev. B*.
- 11) F. Mattheiss, T. Siegrist, and R. J. Cava, *Solid State Commum.* **91**, 587 (1994).
- 12) S. Shin et al., *International Conference of 11th Vacuum Ultraviolet*.
- 13) Y. Tezuka et al., *J. Phys. Soc. Japan*. No. 1 (1996)