

応用講座4 軟X線分光

理化学研究所 辛 埴

軟X線は1 - 100 nm (10 - 1000 eV) くらいの光のことであるが、硬X線と比べて、物質の電子構造を観測するのに適した光である。軟X線を用いた実験には、吸収、光散乱等の実験方法があるが、特に光電子分光は近年分解能が非常に上がっており、この分野の物質科学の進歩が著しい。光電子分光は軟X線を入射することによって、固体

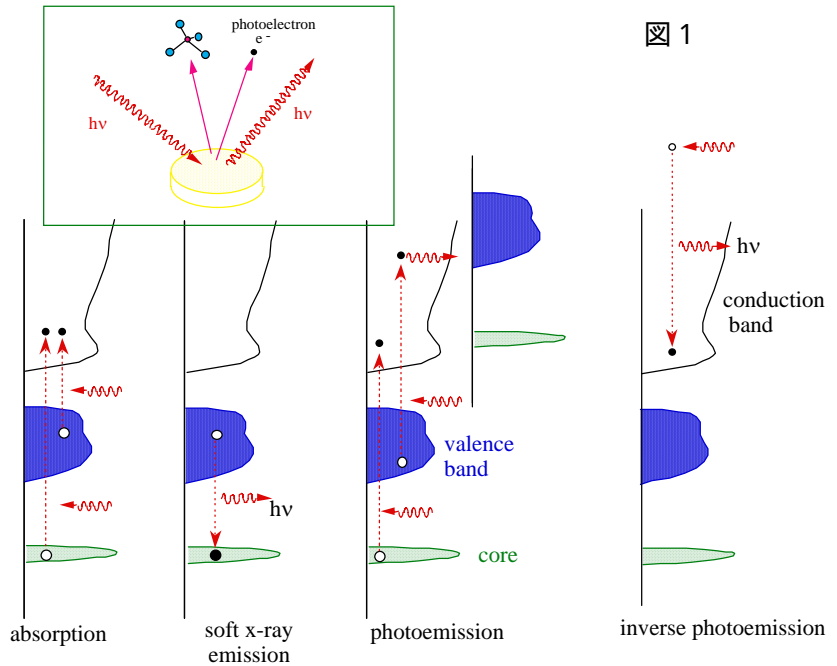


図 1

中の電子を直接、取り出すので、物質の物性を支配している電子のエネルギーだけでなく、運動量、スピン電子構造を研究することができる。半導体、有機物、金属、強相関化合物等の様々な物質について研究が盛んである。

上の図1は、物質と光の相互作用を表している。光を当てると電子、光、分子、イオンなどが放出される。青色の部分が高電子帯、緑色の部分が内殻、白が伝導帯を表している。光電子分光(photoemission)は電子が占有された高電子帯を観測できる。一方、逆光電子分光(inverse photoemission)は、電子を入射し、放射された軟X線を観測する実験方法で、電子が非占有された伝導帯の電子情報を知ることができる。

1. 実験装置

図2は光電子分光器のポンチ絵である。光電子分光器は一定の運動

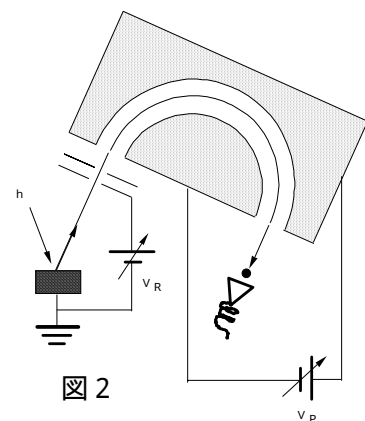


図 2

エネルギー（パスエネルギー）を持った電子のみを通過させる。

$$E_B = h\nu - eV_R - V_P + \phi$$

E_B 結合エネルギー

eV_R リターデーションエネルギー

V_P パスエネルギー

ϕ 仕事関数

通常は eV_R リターデーションエネルギーを変えて E_B を求める。そのようなスペクトルを electron distribution curve (EDC) と呼ぶ。

1. 角度積分光電子分光

いくつかの物質と光電子分光の例について述べる。

図3, 4は分子性結晶であるベンゼンの電子軌道とそのエネルギーの例である。¹ 分子性結晶は、ファンデルワールス力で集まった結晶であり、分子軌道でよく説明でき、ガスと固体の電子状態は似ている。

次の図5は結晶全体が共有結合でお互いに結合している半導体からイオン結晶までの光電子分光とバンド分散の比較の図である。² Ge, GaAs, ZnSe, NaClのバンド分散と積分光電子分光スペクトルを表しており、イオン結晶的になるに従ってバンド幅が狭まっているのがわかる。

2.

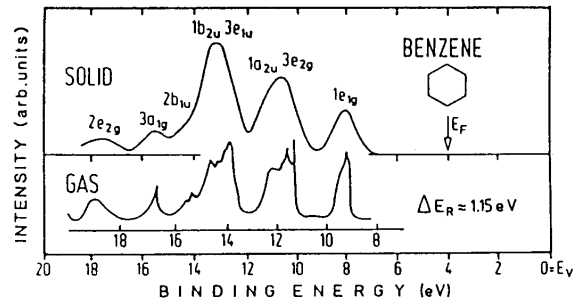


図3

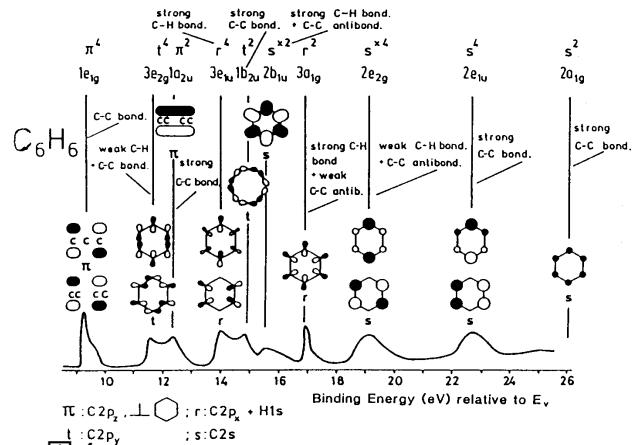


図4

UPS (He II radiation) spectrum and molecular assignment of the bands of benzene C_6H_6 [5, 25, 27, 28].
 π : orbitals which are composed of C 2s orbitals;
 π^* : orbitals which are composed of C 2p orbitals and are directed tangentially to the benzene ring;
 σ : orbitals which are composed of C(2p)+H(1s) orbitals and are directed radially to the ring of the benzene;
 σ^* : orbitals which are composed of C 2p orbitals and are perpendicular to the plane of the benzene molecule

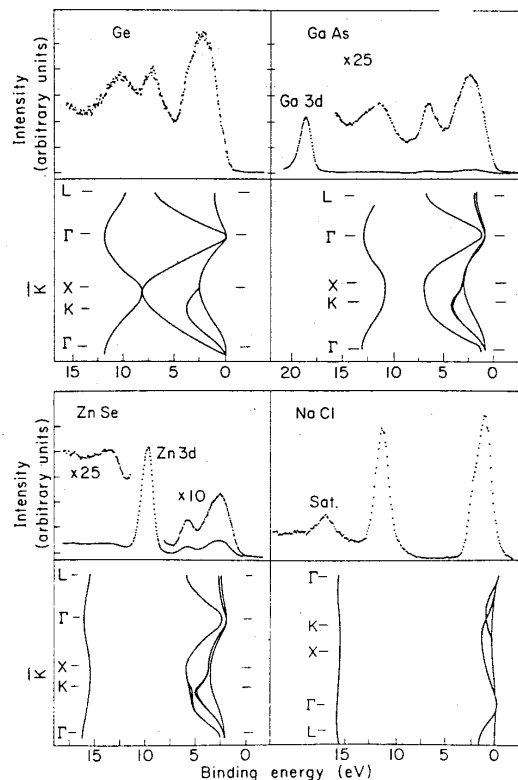


図5

X-ray photoemission spectra and band structures of Ge, GaAs, ZnSe, and NaCl. The upper row shows the uncorrected experimental spectra. The lower row shows the corresponding band structure of empirical pseudopotential method calculations of Refs. 3-6.

2. 角度分解光電子分光

角度分解光電子分光を行うと電子状態のエネルギーだけでなく波数(運動量)も知ることができる。角度分解光電子分光のやり方は、主として2種類ある。2次元と3次元物質で異なる。

- 2次元物質の場合

図6のように光を吸収し、光電子を出す。そのとき、結晶表面に平行な成分と垂直な成分に分解できる。結晶表面から電子が出射するとき、結晶のポテンシャルの分だけ電子は屈折する。その時、結晶表面に平行な成分は保存する。2次元物質の場合、 K_{\perp} はほとんど無視できるので、出射角を変えれば K_{\parallel} は求まることになる。

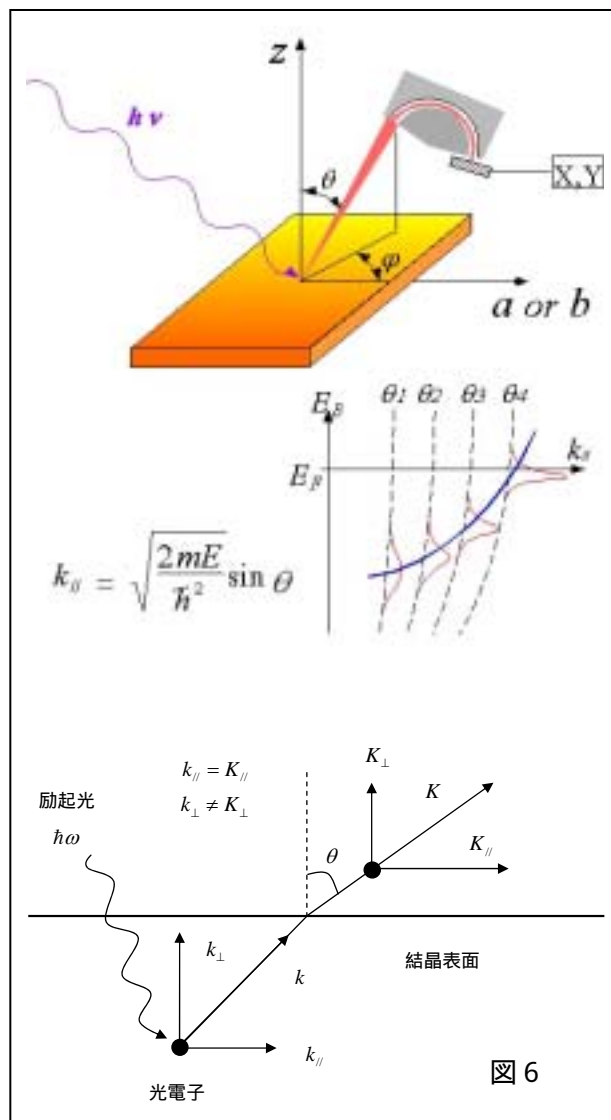
右のようだとすると、

$$K_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_k} \sin \theta$$

$$= 0.51(\text{Å})^{-1} \sqrt{E_k (\text{eV})} \sin \theta, \quad k_{\parallel} = K_{\parallel}$$

3次元物質の場合

3次元物質のバンドの場合、垂直放出の光電子分光を行わなくてはならない。この方法は、励起光は連続光である必要がある。従って、この実験は、シンクロトロン放射光を用いないとできない。また、終状態が自由電子で近似できるという必要があるため、低エネルギー光よりも比較的高いエネルギーが必要である(大体20eVより高いことが望ましい)。そのプロセスを表しているのが図7である。左図が結晶中のバンド構造を表している。光を吸収し伝導体に励起されるが、エネルギーが高いと自由電子的になる。結晶中の自由電子は、ポテンシャル V_0 を用いて、



$$\varepsilon_k = \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m^*} - V_0 \text{ とかける。}$$

ここで、 ε_k は真空中の電子の運動エネルギーである。垂直放出の場合は ($\theta = 0$)

$$K_{\perp} = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}(\varepsilon_k + V_0)} \quad , \quad K_{\parallel} = 0$$

$$= 0.51(\text{\AA}^{-1}) \sqrt{\varepsilon_k + V_0} \quad (\text{eV})$$

$$\text{斜め放出の場合は, } K_{\perp} = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}(\varepsilon_k \cos^2 \theta + V_0)} \quad , \quad K_{\parallel} = k_{\parallel}$$

角度分解の手法をまとめると以下のようになる。

垂直放出を行う。ピーク位置が $\hbar\omega$ を scan することによりシフトすることを確認する。

V_0 と m^* をフィッティングによって定める。

対称性のいい点 (Γ 、X、L 点等) で始状態が極小または極大になるように V_0 と m^* をとる。バンド計算がないと、実は正確に求めることはできないことが多いが、研鑽を積めば、バンド計算なしにブリルアンゾーンを決めることが出来る。

$\theta \neq 0$ の対称性の点も測定する。

フィッティングの途中で、ピーク強度が弱くなったり消えたりすることがあるのは、終状態におけるギャップのせいである。ギャップがあっても、life time のために完全に消失することがない

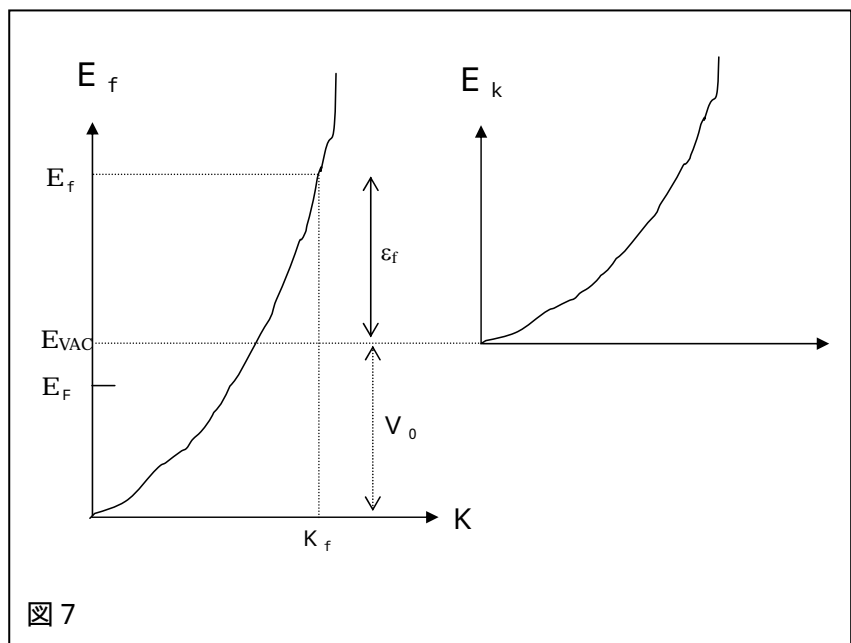


図7

とされる。また、垂直方向には k の不確定性(電子の平均自由行程が数オングストロムしかない)のでその逆数が不確定性になる)があるために強度を拾うことができる。

図8は半導体のGaAs(110)結晶面における垂直放出の角度分解光電子分光である。³ 光の励起エネルギーを25から100 eVまで変えていくとピークのエネルギー位置が移動していくのがわかる。そのピーク位置を横軸波数で、プロットしたのが、図9である。点からX点までスキャンできる。波線で表わしてあるバンド計算とよく一致していることがわかる。

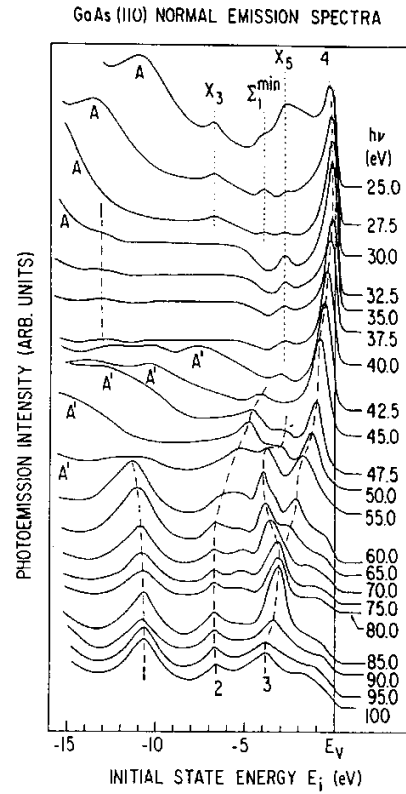


図8 Normal emission angle-resolved energy distribution curves (AREDC's) from GaAs (110) surface as a function of photon energy $h\nu$. Dashed and dotted curves indicate peaks due to primary cone emission and surface umklapp/secondary cone emission, respectively. Structures A and A' are due to Ga and As $M_{4,5}VV$ Auger transitions, respectively. Energies are referenced to the valence band maximum E_v .

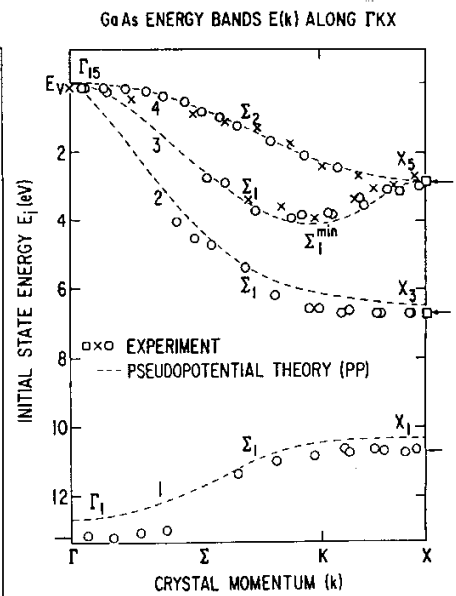


図9 Band dispersions $E(\vec{k})$ of GaAs along the [110] direction. Circles are experimental points determined from peaks 1-4 in Fig. 1, crosses and squares are determined from off-normal data, and the dashed curves are theoretical dispersion curves for valence bands 1-4 from Ref. 11. The symmetry characters of the bands and critical points (horizontal arrows) are labeled. $TKX = 1.57\text{\AA}^{-1}$.

参考文献

1. Hufner, Photoelectron Spectroscopy, Springer-Verlag.
2. S.P.Kowalczyk et al., Phys.Rev.**B9**,3573(1974).
3. T.C.Chiang et al., Phys.Rev.**B21**,3513(1980).