

Spectator Auger Electron

Teikichi A. SASAKI

Research Group for Surface Chemistry by Synchrotron Radiation

Auger electron is characteristic to the element and atomic core-orbitals involved, and its energy has been considered to be independent of the procedures of the excitation. Recently, it was observed for solid that Auger electron gains kinetic energy in proportion to the photon energy when the deep core-orbitals are resonantly excited. The anomalous behavior may be interpreted in terms of Auger resonant Raman scattering.

1. はじめに

オージェ電子は元素及び内殻電子軌道に固有であって、そのエネルギーは励起の手段によらず一定不変の値とされてきた。ところが、放射光による深い内殻電子軌道の共鳴励起において、これを覆す事実が、最近、次々と見いだされている。¹⁻⁵⁾ オージェ電子エネルギーが物質によって異なるほか、励起する光のエネルギー ($h\nu$) によっても変化する。現象の一端を紹介するとともに、オージェ電子エネルギーがなぜ変化するのか、その原因を探ってみる。

2. 深い内殻の共鳴励起

1s 軌道に正孔が形成されたときのオージェ遷移を図1に示す。図1 (a) のノーマル・オージェ遷移では、①の光電子及び③のオージェ電子が連続帯に励起される。これらは、それぞれ近似的に $h\nu - E_b(1s)$, $E_b(1s) - 2E_b(2p_{3/2})$ で与えられる運動エネルギーを有し、固体中を広範囲に移動したり表面から飛び出したりする。これに対し、イオン化しきい値以下の $h\nu$ 照射でもオージェ電子が放出される場合がある。

図1 (b), (c) のように、非占軌道へ共鳴励起されるときである。図1 (b) では、励起電子が非占軌道に十分長く (10^{-14} 秒以上) 局在化し、その間にオージェ遷移が完了する。このプロセスを KL_3L_3 スペクテータ・オージェ遷移と呼ぶ。放出される電子が、標題のスペクテータ・オージェ電子である。深い内殻電子軌道の共鳴励起では、オージェ遷移全体の97%以上がスペクテータ・オージェ遷移を経由するとともに、

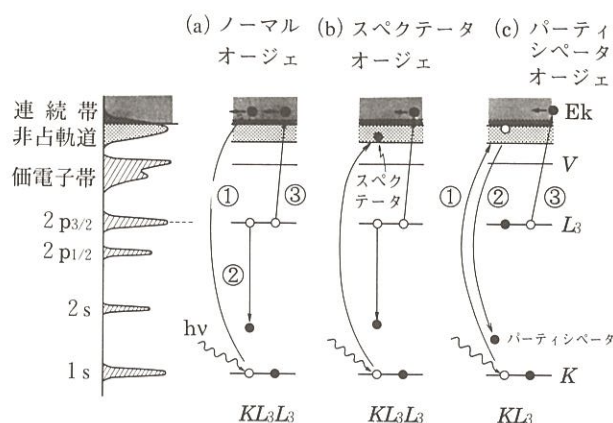


図1 1s 軌道に正孔があるときのオージェ遷移
共鳴励起により1s電子は非占軌道へ励起される。

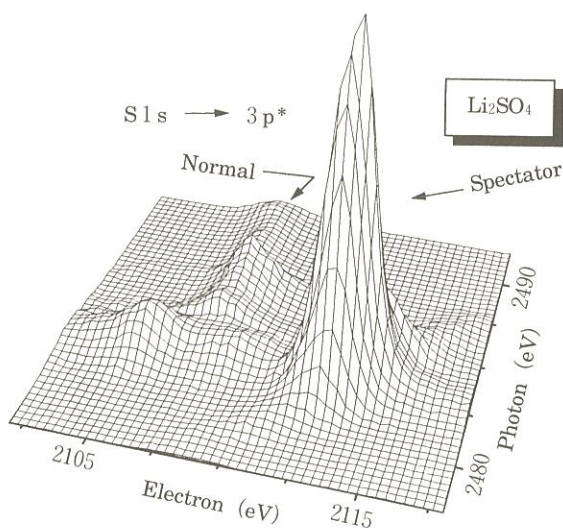


図2 S-KL_{2,3}L_{2,3} オージェ電子スペクトル
 実測スペクトルをコンピュータ処理して鳥瞰図に
 した。ノーマル・オージェ遷移のピークエネルギ
 ーは、ほぼ一定である。一方、スペクテータ・オ
 ージェ遷移のピークエネルギーは、 $h\nu$ とともに
 シフトする。

シグナル強度は、浅い内殻（結合エネルギーで300 eV以下）の共鳴励起や、非共鳴の場合に比べ5-100倍にも達する。

3. スペクテータ・オージェ電子スペクトル

図2を見て頂きたい。Li₂SO₄（硫酸リチウム）において、放射光をS 1s→3p*の共鳴励起エネルギー（ $h\nu \sim 2483$ eV）付近に合わせたとき得られるS-KL_{2,3}L_{2,3} オージェ電子スペクトルである。⁵⁾ 共鳴励起ではピーク分裂が起こる。高エネルギー部分がスペクテータ・オージェ遷移、低エネルギー部分がノーマル・オージェ遷移に起因する。ピーク位置を $h\nu$ に対してプロットすると図3 (a) のようになる。ノーマル・オージェ遷移では、ピーク位置が $h\nu$ とともに低エネルギー側へ幾分シフトする。一方、スペクテータ・オージェ遷移では、 $h\nu$ とともにピーク位置が高エネルギー側へ大きくシフトする。 $h\nu$ に対する傾きはほぼ45°で、オージェピークでありながら光電子ピークに似た奇妙な振る舞いを示す。

オージェエネルギーシフトは、分子性有機化合物についても観測された。図4 (a), (b) は、85 K で凝結させた二硫化炭素 (CS₂) の単層分子及び多層分子に対する結果である。⁷⁾ 図4 (a) でピーク分裂に至らないのは、励起電子が基板である銅の伝導帯へ遍歴することによる。金属、半導体を含め、様々な物質におけるスペクテータ・オージェ電子ピークのエネルギ

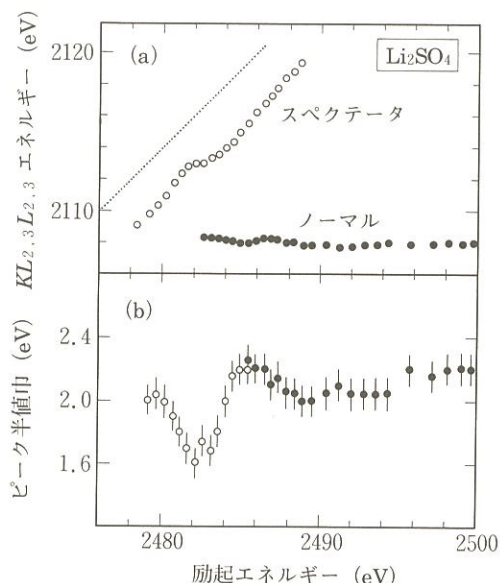


図3 オージェエネルギー及びピーク巾の $h\nu$ 依存性

一分散を調べ、以下の傾向のあることが確かめられた。

- (i) エネルギー分散の大きさは、元素それ自体とは無関係である。
- (ii) 絶縁体ではエネルギー分散が大きい。
- (iii) 金属や半導体よりも絶縁体において、オージェピーク分裂が明瞭になる。

4. オージェ電子エネルギーはなぜ変化するのか？

ここで、光の散乱に立ち戻って考えてみる。物質に入射した光が散乱される時、入射光と異なる振動数の光が散乱される、すなわち、光子エネルギーが増減する現象がある。入射光の電場振動が分子の電子分布に及ぼす効果に起因するもので、ラマン散乱と呼ばれる。入射光のエネルギーを共鳴励起エネルギーに一致させると、非常に強いラマン線を与える。X線領域の共鳴ラマン散乱は、1974年に初めて観測された。⁸⁾ 金属銅の1s軌道（ ~ 8980 eV）を共鳴励起したときのCu-L₃ 蛍光X線（ ~ 8050 eV）が、 $h\nu$ とともに高エネルギー側へシフトすることがわかった。結果は図4 (a) に酷似する。同時に、Cu-L₃ 蛍光X線のピーク・ナローイング（ピーク巾が狭くなる現象）も見い出された。

スペクテータ・オージェ電子が放出される時、X線共鳴ラマン散乱と似たプロセスが起こってはいないだろうか。1980年頃、希ガスの内殻共鳴励起において、オージェ電子のエネルギー分散が見い出され

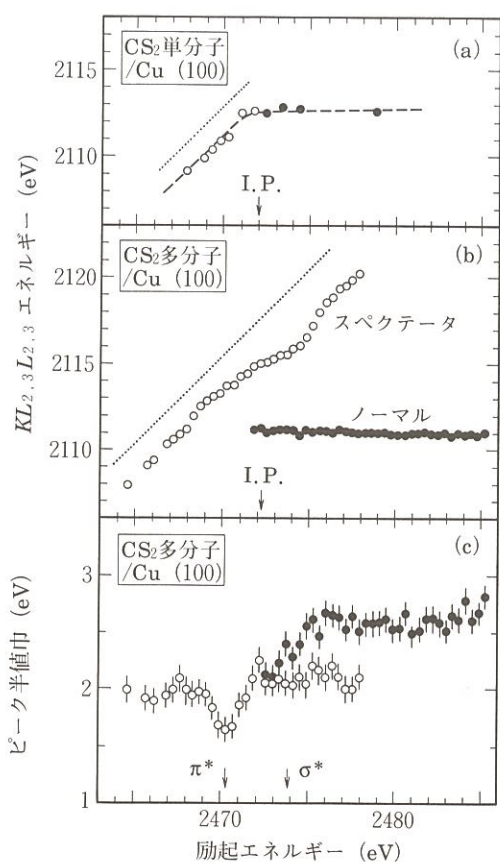


図4 オージェエネルギー及びピーク巾の $h\nu$ 依存性
試料は85KのCS₂。I.P.はイオン化エネルギー。 π^* 、 σ^* は、それぞれ π_{c-s} 結合、 σ_{c-s} 結合の反結合性非占軌道を示す。

た。しかし、その後の進展はほとんどない。固体試料についてオージェ電子のエネルギー分散が報告されたのは1993年以降である。最近、ピーク・ナローイングの有無も調べられた。^{6,7)} 図3(b), 図4(c)に、S-KL_{2,3}L_{2,3}オージェのピーク巾を $h\nu$ に対してプロットした。スペクテータ・オージェシフト(白丸)では、ピーク巾が30-40%も変動している。明らかにラマン散乱である。入射X線エネルギーの一部がオージェ電子に付与されたもので、オージェ共鳴ラマン散乱である。

ピーク・ナローイングについての議論は文献に譲るとして、それでは、スペクテータ・オージェシフトはなぜ起こるだろうか。次のように考えられる。非占軌道が巾の広い伝導帯を形成する絶縁体では、励起電子がバンド内遷移により直ちに($\sim 10^{-18}$ 秒)伝導帯の底まで落ち込む。そのときの緩和エネルギーがスペクテータ・オージェ電子に付与されると、運動エネルギーが高エネルギー側へシフトする。従って、励起電子が伝導帯の天井に達するまで $h\nu$ シフトが続くことに

なる。一般に、固体では絶縁性が大きいほどギャップ・エネルギーが大きく、伝導帯の中も広い。同じタイプの共鳴励起では、絶縁性が大きい物質ほどエネルギー分散が大きくなる傾向にあり、上記の理解が正しいことを示唆する。

5. おわりに

オージェ共鳴ラマン散乱は、固体表面の化学反応において重要な役割を果たす非占軌道の分布の様子と密接に関連している。常識を覆すこの現象が、これまで観測されなかったのはなぜであろうか。いろいろあるが、第1に深い内殻の共鳴励起でなければならないということがある。従来の共鳴励起では、 ~ 300 eVまでの浅い内殻軌道を対象としてきた。しかし、オージェ共鳴ラマン散乱を明瞭に観測するためには、 ~ 1800 eV以上の放射光を必要とする。第2に、試料は絶縁体物質であることが望ましい。絶縁体では表面帯電が起り、電子分光測定がやっかいになる。これをいかに解決するかがキーポイントであった。

参考文献

- 1) M. Elango et al., Phys. Rev., B 47, 11736 (1993).
- 2) 佐々木, Isotope News, No. 473, 8 (1993).
- 3) Y. Baba, T. A. Sasaki and H. Yamamoto, Phys. Rev., B 49, 709 (1994); Surf. Sci., 307-309, 896 (1994).
- 4) 吉井, 馬場, 佐々木, 表面科学, 15, 295 (1994); 16, 453 (1995).
- 5) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii, H. Yamamoto and T. Nakatani, Phys. Rev., B 50, 15519 (1994); J. Phys. Cond. Matter, 7, 463 (1995); J. Electron Spectrosc., (1995), in press.
- 6) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto, J. Electron Spectrosc., (1996) and references therein, in press.
- 7) K. Yoshii, Y. Baba and T. A. Sasaki, J. Electron Spectrosc., (1996), in press.
- 8) P. Eisenberg and P. M. Platzman, Phys. Rev. Lett., 36, 623 (1976).