

■ 深い内殻の共鳴光電子分光

放射光表面化学研究グループ
(現 大型放射光開発利用研究部)

■ 佐々木 貞 吉 ■

Resonant Photoemission Spectroscopy of Deep Core Orbitals

Teikichi A. SASAKI

Research Group for Surface Chemistry By Synchrotron Radiation

Research activities of the group are summarized. Topics are spectator Auger transition, dissociations of the specific chemical bond and Auger cascade phenomena observed using photons in the energy range of 1.8-6 keV. A detailed explanation is given for the electron spectra of the cascades which showed an enhancement in the resonant core excitations.

1. はじめに

本グループは、平成8年3月までの4年間、センターにおいて研究活動を展開した。この間に得たいくつかのトピックスを紹介する。

実験は、高エネルギー研究所放射光実験施設の放射光ビームラインBL-27Aで行った。BL-27Aの大きな特徴は、光子エネルギー ($h\nu$) が1.8-6 keVで深い内殻を励起できること、RI試料を照射できることなどである。放射光光電子分光のために用いる $h\nu$ は、通常、0.3 keV以下である。価電子帯と浅い内殻間の電子遷移から、電子状態についての豊富な情報が得られるからである。この点で、BL-27Aは光電子分光実験にとってかなり異質なビームラインである。

内殻軌道エネルギーと同じエネルギーの $h\nu$ で励起することを、共鳴励起と呼ぶ。実験を進めるにつれ、深い内殻の共鳴光電子分光が、従来の浅い内殻のそれとはかなり異なる様相を示すことが明らかになった。特に、(1)スペクテータ・オージェ遷移、(2)選択的結合切断、(3)オージェ・カスケード、(4)内殻2電子励起などにおいて、興味深い現象が観測される。

(1)及び(2)については、本欄などですでに紹介した^{1,2)}。ここでは、その後の結果を簡単に紹介し、(3)について、やや詳しく記してみたい。

2. スペクテータ・オージェ遷移

1.8-5 keV領域には、Si, P, S, ClなどのK殻(1s軌道)吸収端の他、4d遷移金属のL殻(2p軌道)、UのM殻(3d軌道)などが存在する。これらの誘電体化合物について共鳴励起を行い、浅い内殻からの類推に反し、スペクテータ・オージェ遷移への分岐率が98%にもなることを見出した。また、オージェ電子ピークの分裂、エネルギーシフト、ナローイングなどを観測した。

図1は、 $h\nu$ を0.2 eVずつ変化させて測定したSrF₂のSr-L_{4,5}M_{4,5}オージェ電子スペクトルである³⁾。1944-1947 eVの $h\nu$ で増大するスペクトル構造はスペクテータ・オージェ電子によるもので、ノーマル・オージェ電子に比べ、圧倒的にピーク強度が大きい。また、 $h\nu$ とともにピーク構造が高エネルギー側へシフトするとともに、ナローイングも起こしている。

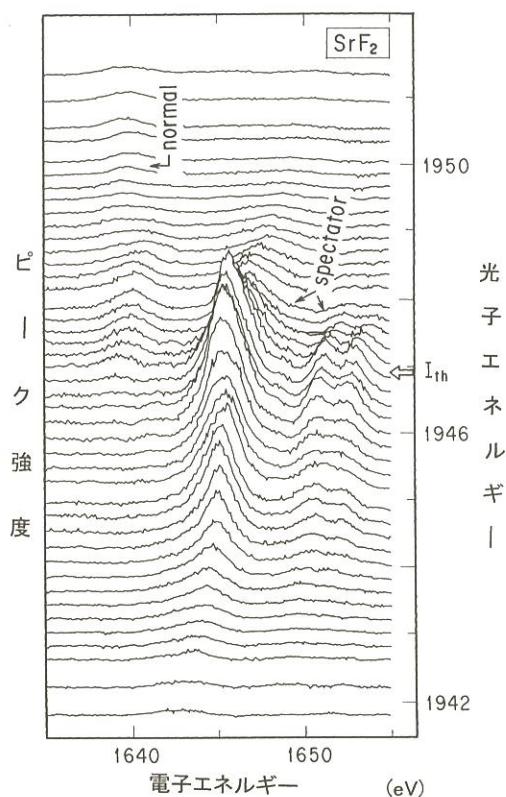


図1 SrF₂のSr2p_{3/2}軌道を共鳴励起したときのSr-L₃M_{4,5}M_{4,5}オージェ電子スペクトル

オージェ電子エネルギーは不変とされてきたが、共鳴励起の場合には変動し、ウラン化合物では変動の中が30 eVにも達する。共鳴励起の場合には内殻ホールの寿命が非常に短く、励起とオージェ崩壊が一体的に進むと考えることが出来る。このため励起エネルギーの一部は放出されるオージェ電子に付与されることとなる。X線共鳴ラマン散乱類以の現象であることから、オージェ共鳴ラマン散乱と命名した。この現象を上手に利用すると、化学反応で重要となる非占軌道の性質や分布についての知見を与えるものであることも明らかにした。

3. 共鳴励起による選択的結合切断

分子中の任意の結合を自在に切ることができれば、化学反応を制御することができ大変興味深い。結合を切断するためには、通常、結合性軌道電子を反結合性の非占軌道へ励起する。従来の光励起では、価電子帯の電子を非占軌道へ励起させることにより行われてきた。この場合、選択励起は困難である。内殻軌道は元素に固有であるため、容易に選択励起を行うことが可

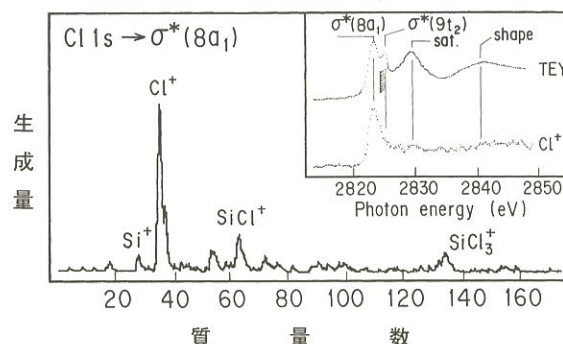


図2 SiCl₄のCl1s→σ*(8a₁)共鳴励起で生成するフラグメントイオンの質量分布。右上は軟X線吸収スペクトル

能となる。しかし、オージェ・カスケードが起こるため、分子はバラバラに壊れる。そこで、前述のスペクテータ・オージェ遷移を利用した結合切断を試みた。

図2は、低温吸着させたSiCl₄のCl1s軌道を共鳴励起したとき観測されたイオンの質量スペクトルと、軟X線吸収スペクトルである⁴⁾。生成するのはほぼCl⁺のみである。吸収スペクトルとの対応を調べると、Cl⁺はσ*(8a₁)軌道に励起されたときに生成し、結合解離が選択的に起こったことを示す。

選択的な解離に至る状況を理解するため、図1のようなオージェ電子スペクトルを測定したところ、スペクテータ・オージェ遷移のときのみCl⁺が生成することがわかった。このことはまた、1sホールが緩和される前に結合切断が起こることを示唆する。共鳴励起に伴う解離反応は、10⁻¹⁴–10⁻¹⁵秒で起こる非常に早いプロセスであるというのも、この実験から得た結論である。

4. オージェ・カスケードの電子スペクトル

深い内殻にホールが形成されると、オージェ遷移の雪崩が発生する。分子や原子の場合には、3.7で見たように、解離、多価イオン生成などが観測される。この現象を電子の方から眺めた場合、どのようなスペクトルが観測されるだろうか。このような疑問から、オージェ・カスケードに伴う電子スペクトルを、深い内殻の共鳴励起を利用して調べてみた。

図3は、MoS₂のS1s軌道を共鳴励起したとき観測されるS-L_{2,3}VVオージェ電子スペクトルである⁵⁾。共鳴増大が認められる2470.7 eVを境に、L_{2,3}VVオー

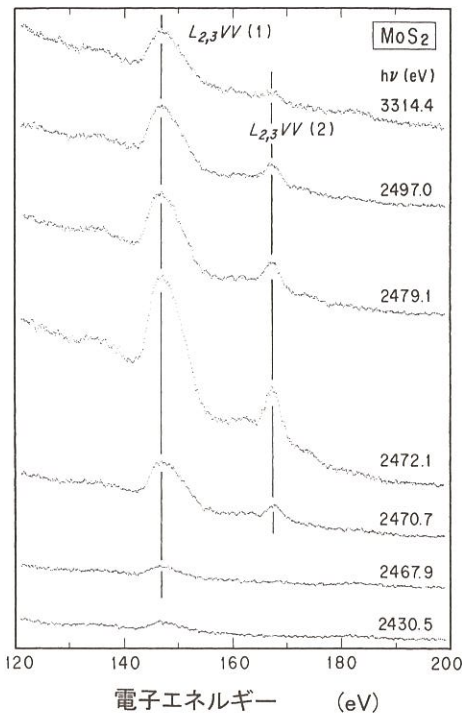


図3 MoS₂のS1s軌道を共鳴励起したときのS-L_{2,3}VVオージェ電子スペクトル

ジェ電子ピークが2種類出現する。L_{2,3}VV(1)は、S 2p軌道のイオン化に伴うノーマル・オージェ電子ピークである。これに対し、L_{2,3}VV(2)はKL_{2,3}L_{2,3}遷移から始まるオージェ・カスケードに伴う電子ピークである。L_{2,3}VVピークが2つになるのは、オージェ遷移の終状態が異なることによる。類似のスペクトル構造は、GaPやInPにおけるP 1sの共鳴励起、低温吸

着させたSiCl₄やCCl₄におけるCl 1sの共鳴励起などでも観測された。

図4に示すように、オージェ・カスケードに伴い、2種類のL_{2,3}VVオージェ電子(L_{2,3}VV(L_{2,3})とL_{2,3}VV(VV))が放出される。下線はホールをもつ始状態を表す。L_{2,3}VV(L_{2,3})は、L_{2,3}軌道に2個のホールをもつ始状態 (b) が、さらにオージェ崩壊したときの電子で、L_{2,3}VV(2)ピークを与える。一方、L_{2,3}VV(VV)はノーマル・オージェ遷移の場合と同じL_{2,3}VV(1)ピークを与える。

上記の説明は、2種類のオージェ電子ピークの成因を極々単純化したものである。実際には、1s軌道を共鳴励起すると7種類のオージェ・カスケードが同時に発生する(多重項を考慮すると遷移のチャンネルは数10に増える)。このとき発生するL_{2,3}VVオージェ電子をピーク(1)及びピーク(2)に割り振ると、ピーク強度を算出することが出来る。オージェ遷移確率、Coster-Kronig 遷移確率、光イオン化断面積など、いずれもこれまでよくわかっているパラメータを用いてL_{2,3}VV(2)のピーク強度を見積もると、実験値の約3倍となる。算出に用いたパラメータの精度から推して、このくい違いは大きい。なぜ、L_{2,3}VV(2)ピーク強度が実験で思いのほか小さくなるかは、今のところ不明である。一つの可能性として、固体における多価状態、(d)の電子的緩和が、オージェ・カスケードよりかなり速く起るためではないかと考えている。しかし、これだけでは十分な理解に結びつかない。コメントを頂ければと思っている。

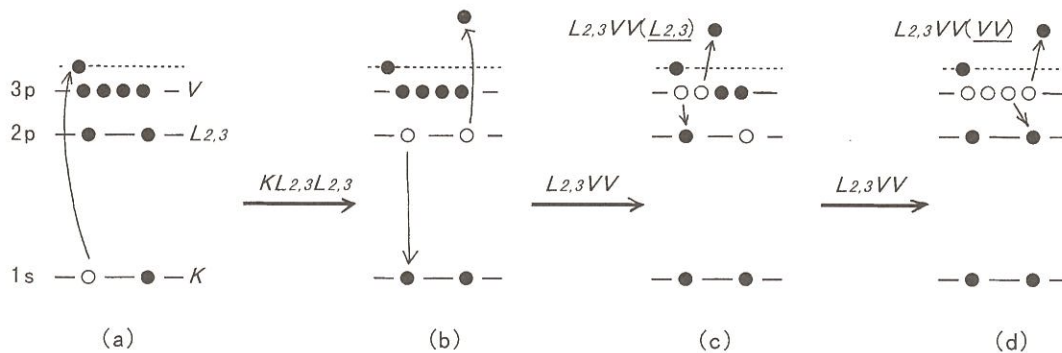


図4 1s共鳴励起からのL_{2,3}VVオージェ遷移(オージェ・カスケード)。黒丸は電子、点線は非占軌道を表す。

5. おわりに

深い内殻の共鳴光電子分光は、わかっているようにいてわからないことだらけであった。予想外の現象や実験データに遭遇したとき、これを異常現象と見通す勘や基礎知識とともに、実験のテクニックが極めて重要であった。経験を積むにつれ、試料の選択もまた重要な要素であることがわかった。スペクテータ・オージェ遷移を、金属や半導体の試料で観測しようとする確実に見逃してしまう。一方、オージェ・カスケードを調べるためには、特定の化合物半導体が必要となる。金属や誘電体では無理である。さらに、低温吸着試料は、選択的解離反応を調べるとき最適の系であった。

過去4年間の知見や経験は、平成9年度以降、SPring-8による放射光科学の研究、材料研究部における材料表面の評価・解析などで大いに役立てたい。

センターでの4年間は、いわば長期の所内留学で、当初の期待以上に実験に専心できる機会に恵まれた。このような環境を提供して頂いたことについて、センター長を始め関係者の皆様に心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 佐々木 貞吉：基礎科学ノート 3(1)(1996)5；放射光, 9(3)(1996)39.
- 2) 馬場 祐治：基礎科学ノート, 4(1)(1997) 10.
- 3) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki : Surf. Sci., 357/358(1996)302.
- 4) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom, 79(1996)229.
- 5) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto : J. Phys. : Cond. Matter., 7(1995)463.