

新博士紹介

1. 氏名 吉井賢資(日本原子力研究所放射光利用研究部)
2. 論文提出大学 東京大学大学院
3. 学位の種類 博士(理学)
4. 取得年月日 1998年10月
5. 論文題目 軟X線放射光によるスペクテータ・オージェ遷移の研究

6. 要旨

内殻軌道がイオン化されると、主にオージェ遷移によって電子系の緩和が速やかに起こる。古くより、この過程は分光学的見地から詳細に研究されてきた。近年、高輝度軟X線放射光を用い、内殻励起を行った場合の共鳴オージェ遷移の研究が行われるようになったが、内殻-外殻および内殻-内殻遷移が関与するこの複雑な過程については未知の部分が多い。本研究では、固体および低温吸着分子を対象に、深い内殻軌道を共鳴励起した場合の共鳴オージェ電子スペクトル測定を行った。共鳴オージェ遷移にはスペクテータ・オージェ遷移とパーティシペータ・オージェ遷移と呼ばれる2種が存在するが¹⁾、本研究では、特にスペクテータ・オージェ遷移の詳細な検討を行った。また、本遷移で非占軌道に留まるスペクテータ電子の表面光化学反応における役割を解明した。

実験は、高エネルギー物理学研究所(現高エネルギー加速器研究機構)フォトンファクトリーのビームラインBL-27Aで行った。本ビームラインで利用できる1.8-6 keVの軟X線放射光のエネルギーはSi, P, S, Clの1sおよび4d金属の2p軌道の結合エネルギーに相当するので、試料にはこれらを含む固体および分子を選んだ。電子構造とオージェ遷移の相関を観測するため、固体の場合、金属(Nb, Moなど)、半導体(GaP, MoS₂)、絶縁体(Y₂O₃, MoO₃, Na₂HPO₄など)の3種類を選んだ。吸着系の場合、シラン誘導体やCS₂などの多層および単層吸着系を採用した。測定は、非占準位のエネルギー構造をXANES(X-ray absorption near edge structure; X線吸収端近傍構造)法により決定した。この後、吸収端付近に励起光エネルギー(hν)を合わせ、高電圧対応型光電子分光装置によりオージェ電子スペクトルを測定した。脱離イオン測定は四重極質量分析器によるパルスカウント法で行った。

図1は金属Moにおける2P_{3/2}(L₃)共鳴でのL₃M_{4,5}M_{4,5}オージェスペクトルである。挿入図はMo2P_{3/2}→4d*吸収XANESスペクトルである(*は非占準位)。hνが吸収最大エネルギー(hν₀=2524.7 eV)以上で2P_{3/2}軌道のイオン化によるノーマル・オージェピークAが現れる。良く知られているように、そのエネルギーはhνに対しほぼ一定である。hνを下げると、このピークは、hν=hν₀でオージェピークBに連続的に変化し、これ以下のhνでエネルギーシフトする。同じエネルギー分散は金属CuでのX線発光で観測されており、共鳴ラマン散乱(RRS)と

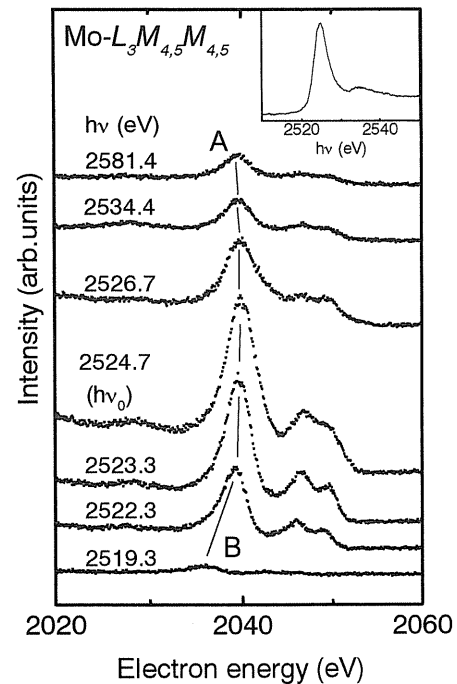


Figure 1. Resonant Auger spectra for Mo around a Mo2p_{3/2} edge. The inset shows a Mo2p_{3/2}-XANES spectrum.

呼ばれている²⁾。RRSは内殻イオン化によることから、ピークBはノーマル・オージェピークである。

図2は絶縁性酸化物Y₂O₃での、Y2p_{3/2}吸収端Y-L₃M_{4,5}M_{4,5}共鳴オージェスペクトルである。挿入図はY2p_{3/2}→4d*XANESスペクトルである。図1同様、hν₀(2084.0 eV)以上でノーマル・オージェピークA、また、それ以下ではエネルギーシフトするオージェピークBが出現する。本系では、hν₀以上であってもエネルギーシフトするオージェピークB'が現れる。BおよびB'のエネルギーはノーマル・オージェピークのそれと連続接続しないことから、これらは励起電子が非占軌道に留まる、Y-L₃M_{4,5}M_{4,5}スペクテータ・オージェ遷移に由来すると結論した。

以上の系では、吸収端近傍でオージェピークの幅が変動し、hν₀で最小となることも観測された。様々な系での測定から、絶縁性化合物ではY₂O₃と同様の結果を、また導電性化合物、単体金属およびGaPではMoの場合と同様の結果を得た。吸着系での測定では、多層吸着系でのオージェスペクトルは絶縁性固体化合物のものと、また、単層吸着系の結果は導電性化合物のものと同様であった。

得られた結果を次の通り解釈した。導電性化合物や単層吸着系では、中間状態での内殻正孔を伝導キャリアや基板電子が遮蔽するので励起電子は局在せず、イオン化のみが起こる。一方、固体絶縁性化合物や多層吸着系では、中間状態で、内殻軌道のイオン化と励起電子の局在化が起こりうる。前者はノーマル・オージェ遷移、後者はスペクテ

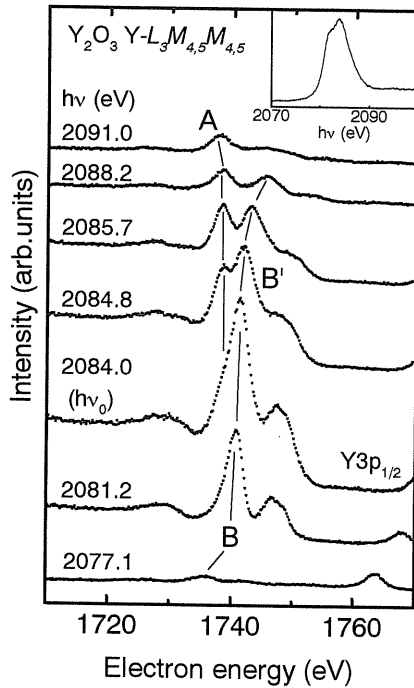


Figure 2. The same as Fig. 1 for Y_2O_3 .

タ・オージェ遷移で緩和される。中間状態が局在状態のように単一エネルギーを持てば、 $h\nu$ と中間状態エネルギー

の差がオージェ電子に与えられるので、そのエネルギーは $h\nu$ に比例する。ピーク幅の減少は、中間状態のエネルギー幅が無視できるためとした。以上の現象の報告例はいくつか存在するが³⁾、系の電子構造と関連させて検討したのは本研究が初めてである。これらの結果はまた、オージェピークの挙動から未知試料の大まかな電子構造や物性が推定できることを示唆する。このことを利用した発展研究はすでに始められている⁴⁾。

表面光化学反応実験では、いくつかの吸着系で、脱離イオン収量スペクトルと XANES スペクトルが全く異なり、特定非占分子軌道への共鳴励起のみでイオン脱離が起こることを観測した。これは、スペクテータ・オージェ遷移における励起電子（スペクテータ電子）の局在で結合が弱められることと、非占分子軌道の構成原子軌道を考慮することにより解釈した。

参考文献

- 1) O.-P. Sairanen: *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 8707 (1991).
- 2) P. Eisenberger et al.: *Phys. Rev. Lett.* **36**, 623 (1976).
- 3) W. Drube et al.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 223 (1996); and references therein.
- 4) M. Oshima et al.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 603 (1998).

(受付番号 99042)