

## 硬 X 線光電子分光

高田恭孝 独立行政法人理化学研究所播磨研究所 放射光物性研究室 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1

### 要旨

光電子分光は物質の占有電子状態を調べる唯一かつ強力な手法であるが、従来の真空紫外線・軟 X 線励起では表面敏感であるために、超高真空中で清浄表面が準備できる試料に対象が限定されてきた。我々は SPring-8 の高輝度 X 線 (6 keV) を励起光として利用することで、プローブ深さの大きい (5~10 nm) 光電子分光を実現した。内殻は勿論のこと価電子帯についても高エネルギー分解能・高スループットで測定が可能である。これにより殆どの試料について表面状態を気にすることなく真のバルクの電子状態をプローブできるようになり、ナノスケールの薄膜、多層膜などに応用している。本稿では、硬 X 線光電子分光の実験装置・特徴・性能を紹介し、最後に従来の手法では測定が困難であった希薄磁性半導体薄膜に応用した結果を簡単に報告する。

### 1. はじめに

光電子分光法 (PES) は物質の荷電子帯や内殻の占有電子状態を調べる最も有効な手法であり、さまざまな分野で非常に幅広く利用されている<sup>1)</sup>。実験的には、物質に光 (真空紫外線・軟 X 線・硬 X 線) を照射し、光電効果によって放出された電子の運動エネルギーと強度を測定して物質中での電子の束縛エネルギーや状態密度もしくは元素濃度を決定する手法である。実験室光源 (He ランプや Mg・Al の K $\alpha$  線)、放射光を利用した研究ともに非常に活発に行われており、その目的も高温超伝導物質の輸送現象の解明を目指したものから新規機能性物質や半導体デバイスの評価、さらには元素分析など非常に多岐にわたっている。一方で固体を対象とする場合、従来の励起エネルギーではプローブ深さが小さいために、得られる情報が試料の表面状態に強く依存することが PES の応用を妨げていた。本稿では SPring-8 の高輝度放射光を利用することによって実現した硬 X 線光電子分光 (HX-PES) の装置、特徴・性能を紹介し、そのプローブ深さの大きさ (表面鈍感さ) によって可能となる研究について報告させていただく。

### 2. 硬 X 線励起の意味

これまで PES は、表面敏感な手法として認知されてきた。これは Fig. 1 に示したように固体中での電子の非弾性散乱平均自由行程 (IMFP) が電子の運動エネルギー (KE) が小さくなると短くなるためである<sup>2)</sup>。Sekiyama らは、SPring-8 の軟 X 線アンジュレータライン BL25SU において Ce 化合物の Ce 3d-4f 共鳴光電子スペクトル測定を 880 eV の励起エネルギーでかつ 100 meV の高エネルギー分解能で行い、120 eV の 4d-4f 共鳴スペクトルと比較している。その結果から光電子の運動エネルギーを大きくしてプローブ深さを増大させる (表面の寄与を小さくする) ことの重要性を明確に示した<sup>3)</sup>。Fig. 1 で明らかなよ

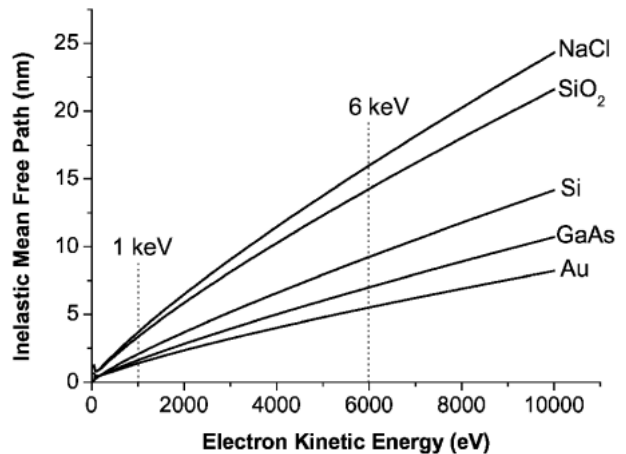


Figure 1. Inelastic mean free paths for electron kinetic energies up to 10000 eV, for Au, GaAs, Si, SiO<sub>2</sub>, and NaCl.<sup>2)</sup>

うに IMFP の大きさは物質に強く依存するが、KE が 1 keV の場合でも金で 1.3 nm、シリコンで 2 nm であり信頼性の高いスペクトルを得るには、超高真空中でのクリーニングや破断によって清浄表面を準備することが必要不可欠であった。逆に言えば、超高真空中での清浄表面が準備できない試料、例えば MBE (分子線エピタキシー) や PLD (パルスレーザーデポジション) で作成した薄膜などについては in-situ で試料作成を行わない限り、信頼性の高いスペクトルを得ることができなかった。

表面状態の寄与を無視できる程度まで小さくし、様々な試料について真のバルクの電子状態をプローブする方法は唯一かつシンプルで、励起光のエネルギーを大きくして電子の KE を増大させることである。すなわち硬 X 線を励起光として PES 測定を行えばよい。例えば KE が 6 keV の電子の IMFP は金、シリコンについてそれぞれ 5.5 nm、9.2 nm であり 5 倍近く大きくなることわかる (Fig. 1)。しかし一方で、励起エネルギーが増大すると光イオ

ン化断面積の強度が急激に減少し、光電子強度が弱くなるという問題が生じる。Fig. 2 に Yeh と Lindau による各元素・各軌道についての光イオン化断面積の計算結果<sup>4)</sup>をプロットして示したが、励起エネルギーを 1 keV から 8 keV まで増加させるとおおよそ 2 桁小さくなってしまふ。さらに KE が数 keV の電子を高エネルギー分解能でかつ高効率で検出することは容易ではない。プローブ深さの大きい PES の実現を目指して 1970 年代に Lindau らが 8 keV の励起エネルギーで最初の HX-PES 実験を行って

いる<sup>5)</sup>。金板の Au 4f 内殻 PES 測定にはかろうじて成功したが、価電子帯については当時の第一世代放射光源および光電子エネルギーアナライザーの性能では信号があまりに弱く断念している。

その後第 2 世代を経て SPring-8 に代表される第 3 世代放射光源が登場し、硬 X 線領域で高輝度・高強度でかつ非常にエネルギー幅の小さい光が利用できるようになってからも HX-PES 実現に向けた取り組みはほとんど行われていなかった。このような背景の中、約 3 年前に SPring-8 の電子分光分野の研究者と X 線光学分野の研究者の共同研究として、プローブ深さの大きい（表面鈍感な）PES を高エネルギー分解能でかつ高スループットで実現することを目指した共同研究が始まった。2002 年 6 月に最初のテスト実験を行った結果、内殻だけでなく価電子帯についても高エネルギー分解能・高スループットで測定可能ながことが確かめられた。その後、実験装置の性能向上に取り組むとともに、低エネルギー励起では困難であった様々な系に応用を行っている。

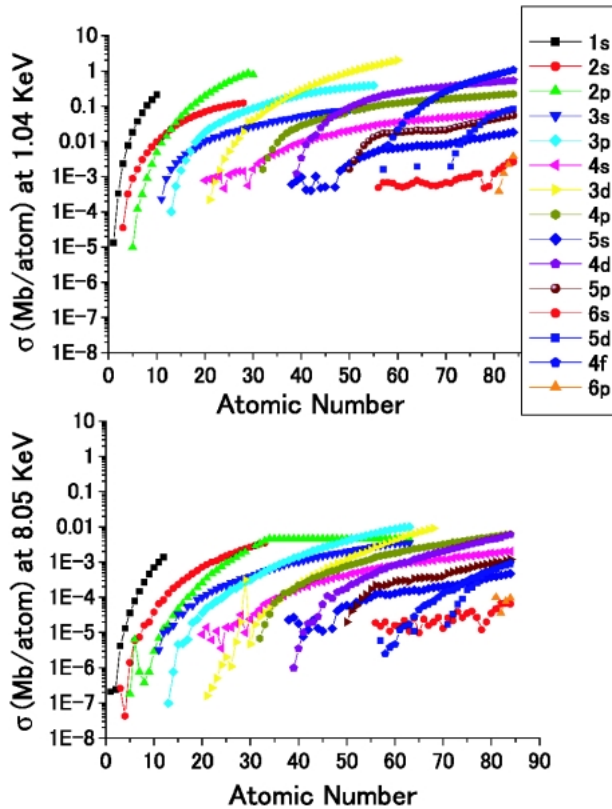


Figure 2. Plots of atomic subshell photoionization cross sections at 1.04 keV (upper) and 8.05 keV (lower) for the elements ( $Z = 1$  to 85).<sup>4)</sup>

### 3. 実験

HX-PES 実験は SPring-8 の 理研 ビームライン BL29XUL<sup>6)</sup>で行っている。光学素子も含めた簡単なレイアウトを Fig. 3 に示した。SPring-8 の 4.5 m 標準型真空封止アンジュレータ<sup>7,8)</sup>からの高輝度 X 線は、液体窒素冷却 Si 111 二結晶分光器、高次光除去ミラー、縦集光ミラー、さらに Si 333 チャンネルカット分光結晶で反射した後、電子エネルギーアナライザーを備えた真空チャンバー内の試料に入射する。Si 333 反射で X 線のエネルギー幅を小さくするためにブラッグ角は 85° 固定で、励起エネルギーは 5.95 keV で実験を行っている。X 線のバンド幅は 70 meV (FWHM) である。エネルギーは非常に安定しており、我々の測定条件（分解能 240 meV）では数日のビームタイムを通してシフトは観測されない。横方向の集光が必要な場合はチャンネルカット分光結晶の下流に集光ミラーを設置している。試料位置でのスポットサイズ

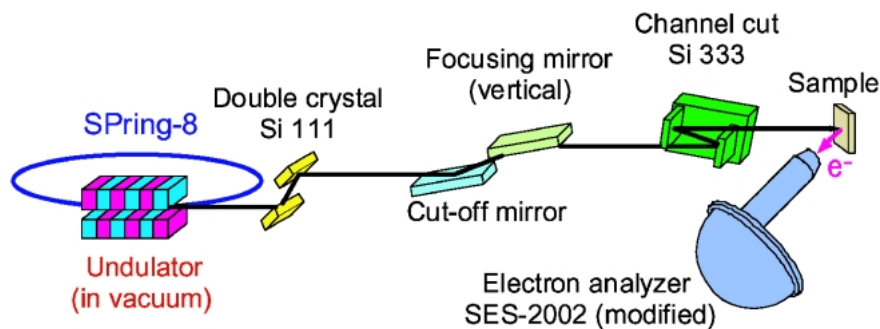


Figure 3. Schematic of experimental setup including optics. X rays monochromatized at 5.95 keV with a Si 111 double-crystal monochromator, were vertically focused with a cylindrically bent mirror onto samples mounted in an analyzer chamber. A channel-cut monochromator with Si 333 reflection placed downstream of the mirror made it possible to reduce the energy bandwidth down to 70 meV.

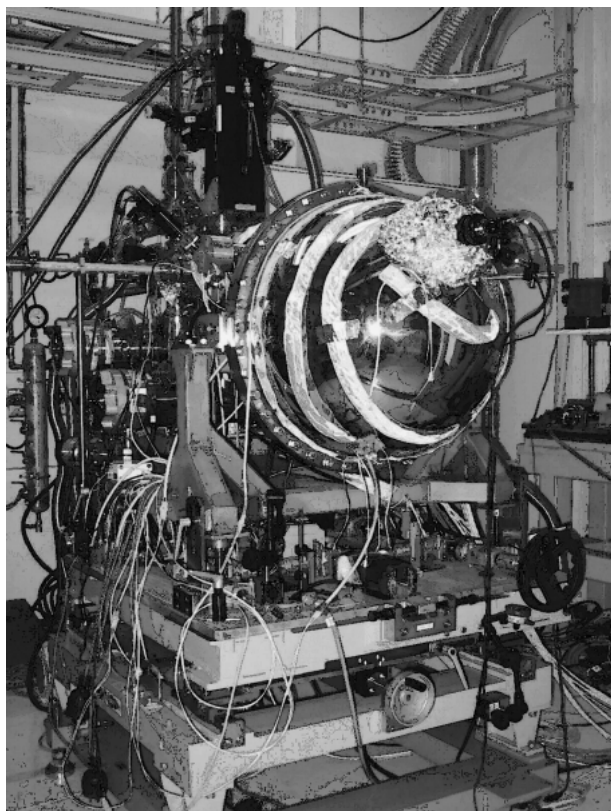


Figure 4. Apparatus for HX-PES placed in the experimental hutch at BL29XUL. A modified electron energy analyzer SES-2002 is equipped. In order to operate with ease, sample manipulator is motorized and CCD cameras are attached.

(FWHM)は縦方向 $100\ \mu\text{m}$ 、横方向は集光なしで $700\ \mu\text{m}$ 、集光した場合は $100\ \mu\text{m}$ であり、このサイズで $2 \times 10^{11}$  photons/secのX線が利用できる。我々が使用している半球型電子エネルギーアナライザースリットの開口サイズとマッチングを取って光電子強度を稼ぐために、スポットサイズが小さいことが必須である。実際に縦のスポットサイズが $600\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ になると光電子強度は6倍になる。光路は入射X線の空気による吸収を避けるため、チャンネルカット分光結晶部を除いて真空排気している。

PES測定装置の写真をFig. 4に示したが、空間が制限されたX線実験ハッチ内に持ち込めるようにコンパクトな形状になっている。理研の軟X線ビームラインBL17SU用に大橋治彦氏(JASRI/SPring-8)が設計・製作されたガス用のPES装置に一部手を入れて最初のテスト実験に使用して以降、基本設計は大橋氏によるものを踏襲している。プローブ深さが大きいために、表面の軽微な汚染(水の吸着、酸化など)は問題とならないので、室温での測定は $10^{-4}$  Pa程度の中真空下で行っている。試料冷却を行う場合についてのみ、水(氷)が際限なく表面に付着するのを防ぐために超高真空中で測定を行っている。光電子エネルギーアナライザは、Gammadata Scienta社

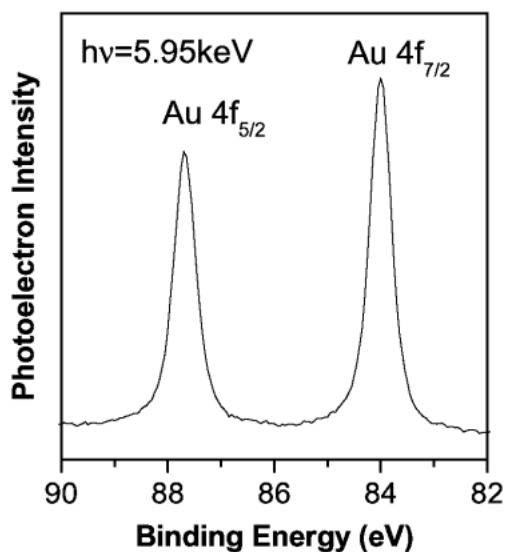


Figure 5. Au 4f core level spectra of a Au plate measured at 5.95 keV excitation with  $E_p = 200$  eV and the total total energy resolution of 240 meV. Acquisition time was 10 min.

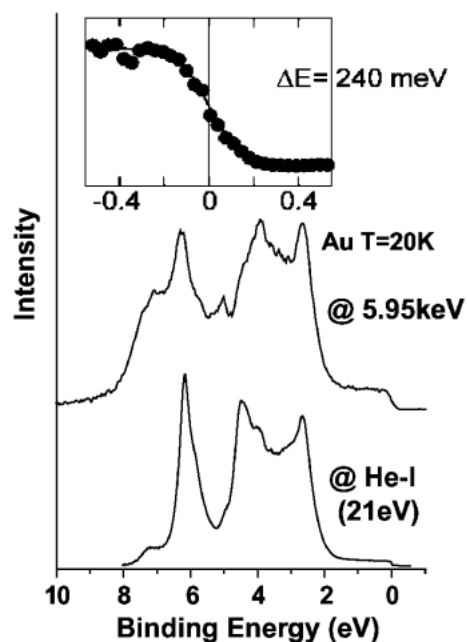


Figure 6. Valence band spectra (upper curve and inset) of Au plate measured at 5.95 keV with  $E_p = 200$  eV. The sample temperature was 20 K. The spectrum (lower curve) of a Au film measured in UHV at 21 eV (He I) is also shown as a reference.

のSES-2002をメーカーが6 keVまで使用可能なように改造したものを使っている。

#### 4. 基本性能と特性

##### 4.1 分解能とスループット

まず最初に、基本性能を確認するために5.95 keVで測定した金板のスペクトルをFig. 5, 6に示す。試料は大気中から測定チャンバーに導入したままの状態ですら表面処理は

行っていない。アナライザーのパスエネルギー ( $E_p$ ) が 200 eV, スリットサイズが 0.5 mm の条件で測定した結果である。Au 4f 内殻 (Fig. 5) スペクトルは室温で 10 分積算して得たもので, 短時間で十分な S/N のスペクトルを得ることができる。また, プローブ深さが大きいために表面汚染 (単分子層程度の酸素や炭素が吸着している) による構造は見られていない。Au 4f<sub>7/2</sub> ピークの FWHM は 470 meV であり, X 線のバンド幅も含めた全装置分解能は Fig. 6 挿入図に示したフェルミ端のプロファイルから 240 meV と見積もられる。Fig. 6 の価電子帯スペクトル (上) は 20 K で 50 分積算して得たものである。He 共鳴線 (21 eV) を使って 30 meV の装置分解能で測定したスペクトル (下) と比較すると, 微細なものを含めてほぼすべての構造が硬 X 線励起スペクトルでも観測されることがわかる。それぞれのピークの強度が両者で異なっているのは, 5.95 keV 励起では Au 5d に対する 6s のイオン化断面積の強度が著しく増大するためである。これらの金についての測定結果から, 6 keV 程度の励起エネルギーにおいて高エネルギー分解能・高スループットで PES 測定が可能であることが確かめられた。

#### 4.2 バルクプローブ特性

次に HX-PES のバルクプローブ特性を, 表面酸化 (膜厚 0.58 nm) された Si(100) の価電子帯スペクトルから確かめた。シリコンは表面酸化されやすい物質の典型であり, さらに半導体デバイス分野で最も重要な物質である。また最近ではナノテクノロジー分野において基板として用いられることが多い。測定は室温で行っており, アナライザーの条件は金板の場合と同じである。5.95 keV で測定したスペクトル (Fig. 7, 下のスペクトルの黒線) と 0.85 keV で測定したスペクトル (上のスペクトル) を比較すると, 0.85 keV で 11 eV, 14 eV 近傍に強く現れる表面酸化膜による構造が 5.95 keV では観測されていない。この結果は SiO<sub>2</sub>, Si の IMFP (Fig. 1) がそれぞれ 14 nm, 9 nm であることを考慮すると妥当である。大気中から測定チャンバーに導入後表面処理せずに測定した GaAs(100) についても, 表面酸化の影響は 5.95 keV 励起では無視できることを確かめており, ほとんどの物質について大気中から測定チャンバーに導入した状態で表面処理せずバルクの電子状態がプローブできると考えている。5.95 keV のスペクトルを, 第一原理バンド計算と比較すると, s バンドの状態密度 (DOS, 青線) に対する p バンドの DOS の比を 0.07 (緑線) として足し合わせたトータル DOS (赤線) は実験結果とよく一致している。また, 原子についての Si 3s に対する 3p のイオン化断面積比 0.05<sup>4)</sup> とよく対応している。

#### 4.3 界面プローブとしての HX-PES

HX-PES の大きなプローブ深さによって, ナノスケールの薄膜, 多層膜の埋もれた界面の電子状態を非破壊で調べる事が可能になると期待される。Fig. 8 に Si(100) 表

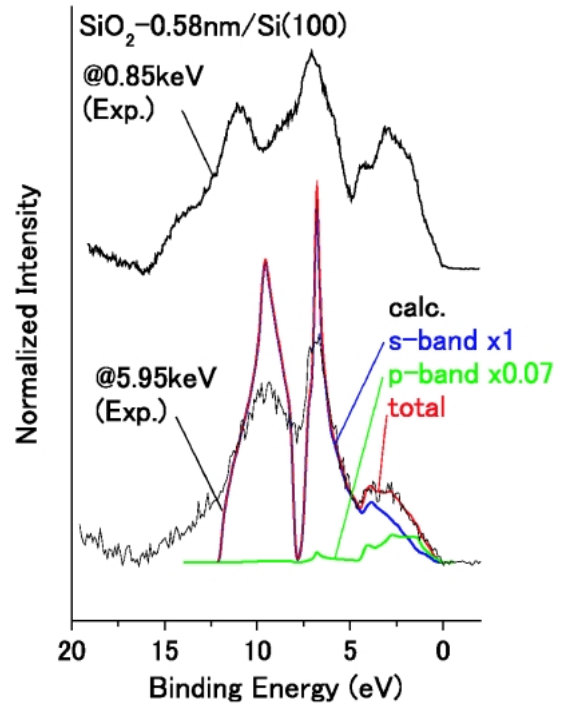


Figure 7. Valence band spectra of thin-SiO<sub>2</sub> layer (0.58 nm) on Si(100) measured at 5.95 (lower) and 0.85 keV (upper). The spectra are aligned at the valence band maxima set to the binding energy of 0 eV. The red curve shows weighted sum of the s-like (blue), and p-like (green) partial DOS obtained from first principles calculations.

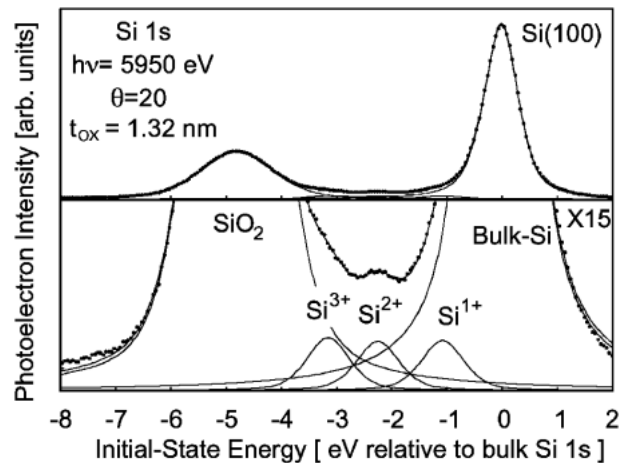


Figure 8. Si 1s core level spectra of thin-SiO<sub>2</sub> layer (1.32 nm) on Si(100) measured at 5.95 keV excitation. Sub-oxide peaks (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>) at the embedded interface are observed between two intense peaks of bulk Si and SiO<sub>2</sub>.

面上の酸化膜 (膜厚 1.32 nm) の Si 1s (結合エネルギー 1840 eV) 内殻スペクトルを示した。酸化膜厚が比較的厚いにもかかわらず, sub-oxide と呼ばれる界面遷移層にある Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> の構造がバルク Si と SiO<sub>2</sub> によるピークの間で観測されている。この結果は, 単分子層程度の界面の電子状態をプローブできる感度があることを示している。我々は, 半導体分野において次世代ゲート絶縁膜とし

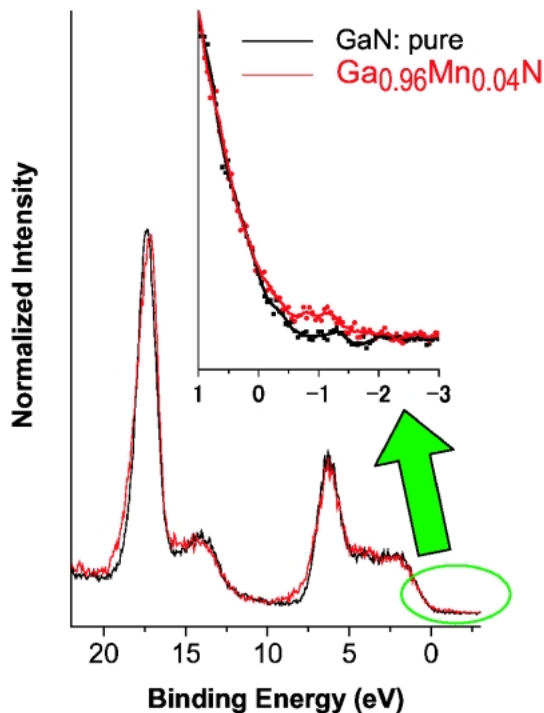


Figure 9. Valence band spectra of MBE grown GaN (black) and  $\text{Ga}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{N}$  (red) measured at 5.95 keV. The spectra are aligned at the valence band maxima of GaN derive features set to the binding energy of 0 eV.

て盛んに研究されているシリコン上の高誘電率膜  $\text{HfO}_2$  (膜厚 4 nm) についても HX-PES 測定を行っており、界面反応による化学状態の変化を明らかにしている<sup>9)</sup>。

### 5. 希薄磁性半導体薄膜への応用

HX-PES のバルクプローブ特性 (表面鈍感さ) を生かして、東北大学金属材料研究所の八百研究室との共同研究で希薄磁性半導体 (DMS) の電子状態を調べた結果を簡単に紹介する<sup>10)</sup>。この種の物質はスピントロニクスデバイス材料として注目され盛んに研究されているが<sup>11)</sup>、MBE 成長した薄膜を大気中に取り出し電気特性・磁化特性および結晶構造評価などを行った後では PES 測定を行うことが困難であった。これは、薄膜試料にへき開・破断などを施すことが不可能で、またイオンスパッタリングも薄膜中に欠陥を誘発する可能性が高いことによる。少量ドーピングした磁性金属がなぜ強磁性を誘発するかを知るために HX-PES で電子状態を知ることが必要である。試料はサファイヤ基板上的  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  である。試料の製膜、特性については Kim らによる文献<sup>12)</sup>を参照されたい。5.95 keV 励起で測定した室温の価電子帯スペクトルを Fig. 9 に示した。結合エネルギーは GaN のバンド端を 0 eV としている。 $\text{Ga}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{N}$  (赤線) と GaN (黒線) の価電子帯スペクトルを比較すると、価電子帯直上のバンドギャップ領域 (-1 eV 近傍) に Mn ドープによる構造が出現

している (拡大図)。トップバンドを構成すると考えられる原子の価電子軌道の光イオン化断面積は 6 keV において Mn 3d ( $6 \times 10^{-6}$  Mb), N 2p ( $2 \times 10^{-6}$  Mb), Ga 4s ( $6 \times 10^{-5}$  Mb) であり<sup>4)</sup>, Ga 4s が圧倒的に大きい。さらに Mn は Ga や N に比べて濃度が低いことからバンド端直上のドーピングによる構造は、Ga 4s に起因するバンドであることがわかる。この結果は Ga サイトに置換的に入っている Mn 原子の 3d 軌道が最近接原子 N の 2p 軌道を介して Ga 原子の 4s 軌道と混成していることを示しており、これが強磁性発現に強く働いていると考えられる。山本哲也氏 (高知工科大学) の第一原理バンド計算によっても、Mn 3d の DOS を反映した構造が Ga 4s バンドに反映され、バンド端直上の構造が再現されている。

### 6. まとめ

本稿でいくつかのスペクトルで示したように、SPring-8 の高輝度放射光を利用することで HX-PES が高エネルギー分解能・高スループットで可能になった。この手法の最大の特徴であるプローブ深さの大きさによって、ほとんどの物質について表面状態を気にすることなく、バルクや埋もれた界面の電子状態を調べることができる。従来の表面敏感な PES では測定困難であった物質についても適用可能であり、固体物理は勿論のこと、半導体テクノロジーやナノテクノロジーの分野においても大きく貢献できる手法であると考えられる。我々は今後更なる高エネルギー分解能、高スループットを実現すべく X 線光学グループ、Gammadata Scietnta 社と共同で装置改造を進めている。つい最近 HX-PES に特化したアナライザーを同社から購入し BL29XUL で性能評価を行った結果、X 線のバンド幅も含めて 80 meV という非常に高いエネルギー分解能が実現した。また、強相関系酸化物や高温超伝導体などの物質について従来の PES とは異なる情報が得られつつある。

これまで価電子帯まで含めて高分解能・高スループットで HX-PES を実現した例はなかったが、ESRF で VOLPE と呼ばれる計画が進行しており、SPring-8 においても大阪大学の菅滋正氏の研究グループが高エネルギー分解能実現を目指した研究に着手している。今後 HX-PES が放射光を利用した新たな分光法として幅広く展開、発展していくものと期待される。

### 謝辞

新たな分光手法としての HX-PES 実現を目的したこの研究は、小林啓介氏 (JASRI/SPring-8) のグループ、石川哲也氏 (理研/SPring-8) の X 線干渉光学研究室、著者が所属する辛埴氏 (理研/SPring-8) の放射光物性研究室の共同研究として始まった。また広島大学 HiSOR グループ (谷口正樹センター長) にも当初から興味を持っていただき実験に参加していただいている。本稿の内容は、矢橋牧名氏・池永英司氏 (JASRI)、玉作賢治氏・西野吉則氏

・三輪大五氏 (X 線干渉光学研究室), 徳島高氏, 堀場弘司氏 (放射光物性研究室), 生天目博文氏, 島田賢也氏, 有田将司氏 (HiSOR) との共同研究の成果であることを記しここに感謝いたします。HX-PES は SPing-8 の高輝度放射光リング・挿入型光源の優れた性能なくしては実現し得なかったことは言うまでもない。スタッフの方々に感謝いたします。数 keV 領域で高分解能・高効率を実現する高性能電子エネルギーアナライザーを必要としたが, 当初から共同研究として改良・開発に携わった Gamdata Scienta 社の S. Södergren, B. Wannberg, B. Åhman 氏の貢献は欠くことのできないものであった。最後に利用研究の面では服部健雄氏の研究グループ (武蔵工業大学), 八百隆文氏の研究グループ (東北大学) が当初から参加されこの手法の特徴を生かした成果を出されている事を記して本稿を終えさせていただく。

#### 参考文献

- 1) S. Hufner: *Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin-Hidelberg, 1995).
- 2) The electron inelastic-mean-free-paths were estimated using NIST Standard Reference Database 71, "NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Ver. 1.1". It is distributed via the Web site <http://www.nist.gov/srd/nist71.htm>, and references therein.
- 3) A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh and S. Suga: *Nature* **403**, 396 (2000).
- 4) J. J. Yeh and I. Lindau: *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- 5) I. Lindau, P. Pianetta, S. Doniach and W. E. Spicer: *Nature* **250**, 214 (1974).
- 6) K. Tamasaku, Y. Tanaka, M. Yabashi, H. Yamazaki, N. Kawamura, M. Suzuki and T. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Methods A* **467/468**, 686 (2001).
- 7) H. Kitamura: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2007 (1995).
- 8) H. Kitamura: *J. Synchrotron Rad.* **7**, 121 (2000).
- 9) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1005 (2003).
- 10) Y. Takata, K. Tamasaku, T. Tokushima, D. Miwa, S. Shin, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, J. J. Kim, T. Yao, T. Yamamoto, M. Arita, H. Namatame and M. Taniguchi: *Appl. Phys. Lett.* accepted.
- 11) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand: *Science* **287**, 1019 (2000).
- 12) J. J. Kim, M. Makino, P. P. Chen, T. Suzuki, D. C. Oh, H. J. Ko, J. H. Chang, T. Hanada and T. Yao: *Phys. Stat. Sol. (c)* **0**, 2869 (2003).

#### 著者紹介



#### 高田恭孝

理化学研究所播磨研究所放射光物性研究室 前任研究員

E-mail: [takatay@spring8.or.jp](mailto:takatay@spring8.or.jp)

専門: 軟 X 線分光

#### 略歴:

広島大学大学院理学研究科で学位取得後, 日本学術振興会博士研究員, 分子科学研究所助手を経て, 2000年5月より現職。これまで専ら放射光軟 X 線を利用した吸収・発光・光電子分光によって表面吸着分子・遷移金属錯体などの電子状態の研究を行ってきた。

硬 X 線光電子分光に関しては, 前例がないということでも面白がって共同研究に参加したが, 正直なところこれほど上手くいくとは予想していなかった。SPing-8 を研究の場としていたからこそ共同研究者・実験装置の両面でチャンスに恵まれたと痛感している。今後はウェットな試料や溶液などへの応用を展開していきたいと考えている。

## Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

Yasutaka TAKATA RIKEN/SPing-8 Kouto 1-1-1, Sayogun, Hyogo, 679-5148, JAPAN

#### Abstract

Hard x-ray photoemission spectroscopy (HX-PES) has been realized using high-energy and high-brilliant synchrotron radiation at SPing-8. High energy ( $\sim 6$ -keV) excitation results in larger probing depth of photoelectrons compared to conventional PES, and enables a study of intrinsic electronic property of materials much less influenced by surface condition. With this newly realized technique, requirements for surface preparation are much reduced, if not eliminated. The high energy resolution and high throughput was confirmed by measuring Au 4f core level and valence band spectra. It is a non-destructive tool to determine electronic structure from surface to genuine bulk as shown by a study on  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Electronic structure modification related to the ferromagnetism in the diluted magnetic semiconductor  $\text{Ga}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{N}$  was observed.