

解説

光電子分光法によるアルカリハライドの内殻励起子の研究

塘 賢二郎

大阪府立大学工学部

Photoelectron Spectroscopic Study of the Core Exciton in Alkali Halides

Kenjiro TSUTSUMI

College of Engineering, University of Osaka Prefecture,
Mozu, Sakai, Osaka 591

The decay of the core exciton in alkali halides was investigated by measuring the constant-initial-state (CIS) spectrum and the constant-final-state (CFS) spectrum. Two decay processes for the core exciton were proposed and the decay probabilities through them were estimated. The relaxation of the core exciton in lithium halides was observed. Two peaks were observed in the CIS and CFS spectra of NaCl and NaBr. The higher-energy peak was interpreted as originating from the decay of the bulk core exciton, while the lower-energy peak was interpreted as originating from the decay of the surface core exciton.

1. はじめに

シンクロトロン放射を利用した研究に、真空紫外から軟X線領域の吸収スペクトル、あるいは光電収量スペクトル利用の研究がある。その中でも、アルカリハライドの軟X線吸収スペクトルの研究は数多く、いずれも吸収端の低エネルギー側に鋭い大きな吸収ピークを示す。このピークは、内殻励起子の生成によるための吸収であると説明されている。基礎吸収端近傍の励起子の生成後の緩和

や消滅の機構 (Decay Process) などについてはかなり研究されているが、内殻励起子についての報告は少ない。そこで、我々はこのような内殻励起子の緩和や Decay Process を内殻励起共鳴光電子放出の手法を用いて研究しているので、その一部をここに紹介する。

Arakawa と Williams¹⁾は、電子衝撃によって内殻を励起する、いわゆる電子励起法によって、リチウムハライドの Li 1s 放射スペクトルを研究し

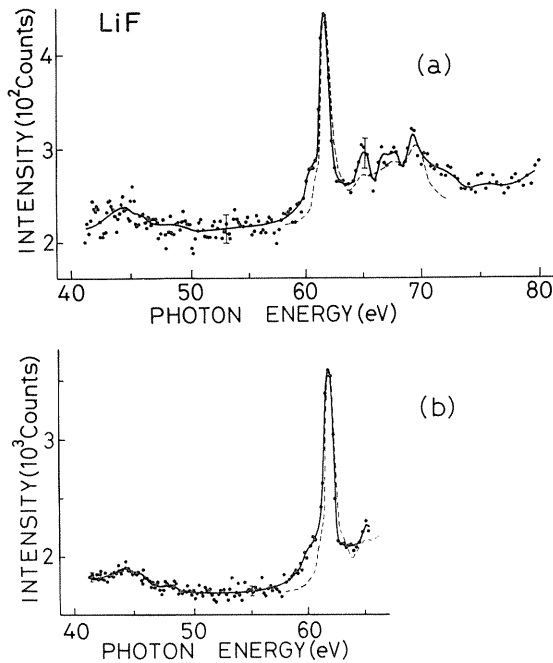


Fig.1 (a) Fluorescence spectrum of LiF single crystal is shown by dots. The Li K absorption spectrum of LiF obtained by Haensel et al. is also shown by a broken line (Ref. 3). (b) The fluorescence spectrum of LiF single crystal (dots) is shown in the energy range of 41–65 eV with the Li K absorption spectrum (broken line).

た。彼らは観察された放射ピークの1つを、電子衝撃により生成されたりチウムハライドのLi1s内殻励起子が再結合する際の放射 (radiative decay) によるものであると結論した。しかし、そのピークの強度や形状は、電子衝撃の時間 (すなわち観測時間) とともに刻々変化し、しかもその変化の速さも衝撃電子のエネルギーと強度によって変化するため (多分電子衝撃による試料の分解のためと考えられる)、内殻励起子の緩和の状況などについて決定的な情報を得ることは出来なかった。

そこで我々²⁾は、シンクロトロン放射の連続光を蛍光励起の一次光源とする、蛍光励起法により、LiFのLi1s放射スペクトルを測定した。この場合は、電子励起法に比べ、試料の変質は少ないと考えられる。得られた結果を図1に示す。図1(b)は統計誤差を小さくするため、8回の測定を合計

したものである。45 eV 付近の小さい幅広い山はLiFの価電子帯からLi1s正孔への遷移による価電子帯放射スペクトルと考えられる。一方、スペクトルには61.7 eVに鋭いピークが観測され、62 eV以上にも多数の構造が続いて現れている。61.7 eVはLiFのLi1s内殻励起子の生成エネルギーと一致しているので、Haenselら³⁾によって得られたLiFの吸収スペクトルを点線で蛍光スペクトルに重ねて書いてみる。61.7 eVのピークを内殻励起子のradiative decayによる放射ピークと考えると、それより高エネルギー領域の構造の出現は考えられない。また、点線の吸収スペクトルと蛍光放射スペクトルの構造はエネルギー位置、形状ともよく一致している。そこで我々は、61.7 eVの鋭いピークも含め60 eV以上の構造は、励起用の一次光源として用いた強力なシンクロトロン放射の連続光が、内殻励起子状態ならびに伝導帯の状態によって共鳴的に散乱されたために生じた構造であると結論した。61.7 eVのピークの低エネルギー側に吸収スペクトルと一致しない肩構造が観測されているが、これがradiative decayの一部であるとの決定的な結論を得るには至らなかった。

一方、Haenselら⁴⁾やSugawaraら⁵⁾はアルカリハライドの光電収量スペクトルを、阻止電圧を順次段階的に変更して測定し、収量スペクトルに現れる鋭いピークは内殻励起子が電子・正孔対の再結合により消滅する際、価電子が伝導帯に励起、放出されることによるとし、この電子・正孔対直接再結合の過程が内殻励起子の消滅の主たる過程であると結論した。しかし、単に阻止電圧を段階的に変更することにより放出電子の運動エネルギーを分析しているので、エネルギー分解が不十分で詳細な結論を得るまでには至らなかった。

Lapeyreら⁶⁾は、KIについての励起光エネルギーをK3p内殻励起子の生成エネルギー付近で順次変更して、一連の光電子スペクトルを測定し、スペクトルの励起光エネルギー依存性を調べた。その結果、彼らは、励起光エネルギーが内殻励起子

の生成エネルギー付近のスペクトルにおいて、価電子帯スペクトル及び M-VV オージェピークの強度の増大（内殻励起共鳴光電子放出）が起こることを見いだした。彼らはこのことより、内殻励起子の Decay の過程には、電子・正孔対直接再結合により消滅する過程のほかに、M-VV オージェ電子放出を伴って消滅する過程のあることを示し、前者の過程は後者の過程の約 1/2 程度の確率であると推定した。しかし、K 3p の場合内殻準位が浅いために光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性に伝導帯の状態密度が影響している可能性があり、しかも M-VV オージェピークのエネルギー位置に、価電子帯から励起された電子の二次散乱電子が重畳していたため、推定の域をでなかった。

先にも述べたように、内殻励起子の緩和や Decay の過程の研究は、その radiative decay を観測する方法では困難が伴うので、我々は内殻励起子の生成エネルギー付近で励起光のエネルギーを変化させて、一連の光電子スペクトルを測定し、スペクトルの励起光エネルギー依存性より、アルカリハライドの内殻励起子の緩和状態や消滅の過程を研究することとした。さらに、これらのスペクトルの試料温度による変化やシンクロトロン放射光の偏光性を利用した励起光入射角依存性も調べることにした。

2. リチウムハライドの Li 1s 内殻励起子と光電子スペクトル

図2に LiCl の光電子スペクトルを示す⁷⁾。励起光エネルギーは、Li 1s 内殻励起子の生成エネルギー付近で色々に変化させて測定してある。結合エネルギーは価電子帯の頂上を原点として表示しており、縦軸は入射励起光の光子数当りの光電子数に比例している。価電子帯は結合エネルギーが 1.4 eV にピークを、3.0 eV に肩構造を示す。結合エネルギー 11.7 eV の小さなピークは Cl の 3s 準位に相当する。励起光エネルギーが 59 eV 以上

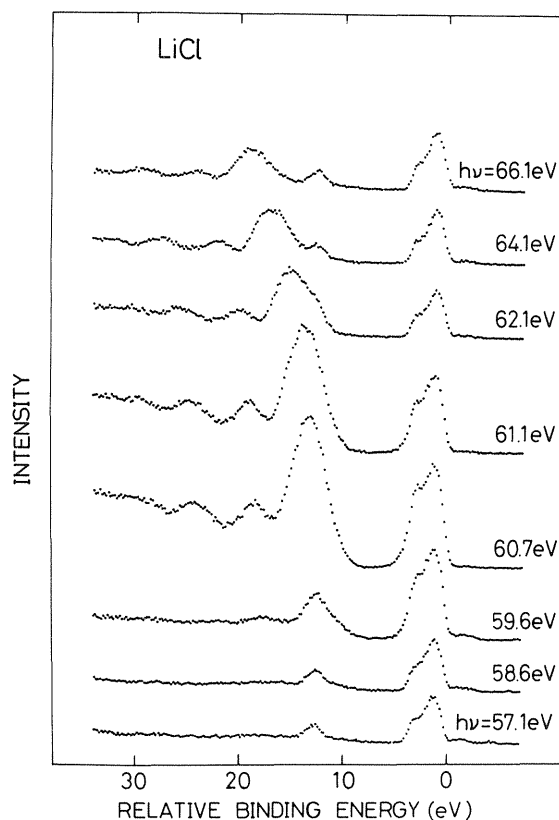


Fig.2 Set of photoelectron spectra of LiCl excited with photon energies around the excitation energy of the Li 1s core exciton. Intensities are normalized to the incident photon flux.

になると (Li 1s 準位から伝導帯の底までの励起エネルギーは 62.3 eV⁸⁾), オージェピークが3つ現れる。それらの運動エネルギーは、47 eV, 42 eV, 37 eV に相当し、47 eV のピークが一番強い（運動エネルギーも価電子帯の頂上に相当するエネルギーを基準とした相対的な運動エネルギーである）。

さて、これら一連の光電子スペクトルからわかるように、励起光エネルギーが Li 1s 内殻励起子の生成エネルギー (60.7 eV) 付近で、価電子帯もオージェピークも、強度が増大している（内殻励起共鳴光電子放出）。価電子帯強度のこのような励起光エネルギー依存性は、横軸に励起光のエネルギー、縦軸に価電子帯のピークの強度をとって図を書いてみるとよくわかる。この様なスペクトルを Constant Initial State (CIS) スペクトルという。今の場合、初期状態は価電子帯のピークで、

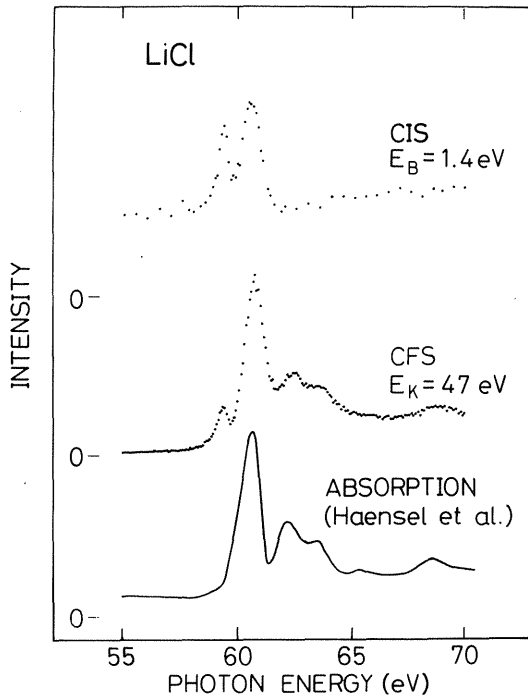


Fig.3 CIS spectrum measured at the initial binding energy of 1.4 eV, CFS spectrum with the final kinetic energy of 47 eV, and the Li K absorption spectrum obtained by Haensel et al. (Ref. 3).

励起光エネルギーにかかわらず、常にこのピーク強度を観測していることになる。一方、オージェピークの励起光エネルギー依存性は、横軸に同じように励起光のエネルギーを、縦軸に注目している運動エネルギーを持つオージェピークの強度をとった図を書くときよい。このようなスペクトルを Constant Final State (CFS) スペクトルと呼ぶ。今の場合、相対運動エネルギーが 47 eV のオージェピークを考えると、終状態は価電子帯の頂上から 47 eV のエネルギー位置の状態である。このスペクトルでは、励起光エネルギーにかかわらず、常にこの終状態に励起される電子の強度を観測していることになる。これらを図3に示す。図3には、比較のため、Haenselら³⁾によって測定された LiCl の吸収スペクトルも載せてある。この図からわかるように、吸収スペクトルの鋭い主ピーク、CIS、CFS スペクトルの主ピークは、同じエネルギー位置に出現し、その半値幅も互いによく一致

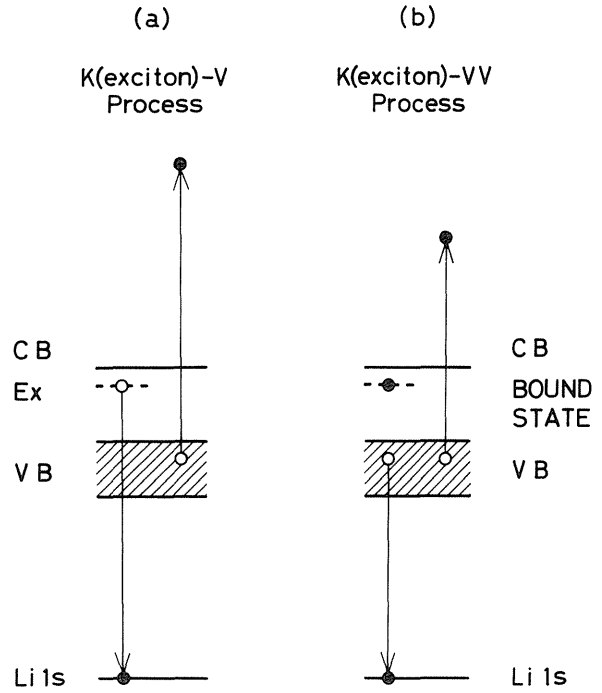


Fig.4 Schematic illustrations of nonradiative decay processes of the Li 1s core exciton. (a) K(exciton)-V process of which the final-state configuration involves one hole in the valence band and one electron in the continuum state. (b) K(exciton)-VV process of which the final-state configuration involves two holes in the valence band, one electron in the bound state, and one electron in the continuum state. The arrows show one of the possible electronic transitions resulting in the final-state configuration.

している。吸収スペクトルの主ピークは Li 1s 内殻励起子の生成による吸収ピークと考えられているので、これらの CIS 及び CFS スペクトルの主ピーク（すなわち、価電子帯スペクトル及びオージェピークの強度の増大）は、Li 1s 内殻励起子の消滅過程を反映したものであると考えられる。CIS と CFS スペクトルの 59.4 eV に現れているピークについては、第6節で述べることにする。

同様の結果は、形状やエネルギー値に多少の相違はあるが、LiF⁹⁾ や LiBr⁷⁾ についても得られている（詳細は文献を参照されたい）。

3. アルカリハライドの内殻励起子の消滅過程

内殻励起子の消滅過程として以下のようなものが考えられる。

(a) 内殻励起子を形成している電子・正孔対が光子を放出することなく直接再結合して消滅する。その際、エネルギーは他の電子に与えられ、その電子は励起される。

(b) 内殻励起子を形成している正孔がオージェ電子の放射を伴って消滅する。この場合、オージェ過程であるので、2個の正孔と放出されたオージェ電子及び内殻励起子を形成していた電子が残る。

(c) 第1節で述べたように、光子を放出して消滅する。

(d) フォノンと相互作用して消滅する。

このうち、今問題になるのは、(a)、(b)の過程である。図4にはリチウムハライドを想定して(a)、(b)の過程を示してある⁹⁾(簡単のため、陰イオンの浅い内殻準位は除かれている)。

(a)の過程では(図4(a)), Li1s内殻励起子を形成していた電子・正孔対が直接再結合し、その際、そのエネルギーを他の電子に与えるのであるが、図の場合では、このエネルギーを貰って励起される電子は価電子ということになる。従って、この過程の終状態では、価電子帯に1個の正孔が残り、伝導帯に価電子帯より励起された電子が存在する。この過程を、K (exciton)-V過程と名付ける。ここで、K (exciton)は、内殻励起子状態として電子を伴ったLi1s正孔状態を表し、Vは価電子帯に1個の正孔をもった状態を表す。この過程の終状態は、Li1s内殻励起子の生成エネルギーと等しいエネルギーの励起光によって価電子が直接励起される状態と同一であるので、この過程が起こると、価電子帯スペクトルの強度増大を引き起こすことになる。すなわち、実験で観測されたように、CISスペクトルにピークが出現する。

(b)の過程は(図4(b)), K (exciton)-VVと表

現される過程である。内殻励起子を形成しているLi1sの正孔が価電子と結合し、その際そのエネルギーを他の価電子に与えて伝導帯に励起(オージェ電子放出)する過程である。この場合は、Li1s正孔は価電子により消滅してオージェ電子が放出され、価電子帯に2個の正孔が出現することになるが、更に、内殻励起子を形成していた電子が励起されたまま束縛電子として残ることになる。従って、この終状態は、この束縛電子がない場合は普通のK-VVオージェ過程と同一であり、励起光が内殻励起子生成エネルギーに等しい時に、オージェピークの強度増大を引き起こす。すなわち、CFSスペクトルにピークが出現することになる。

以上の過程は、Li1sをアルカリイオンの内殻準位と考え、Kをその殻でおきかえれば、そのまま他のアルカリハライドの内殻励起子の消滅過程に

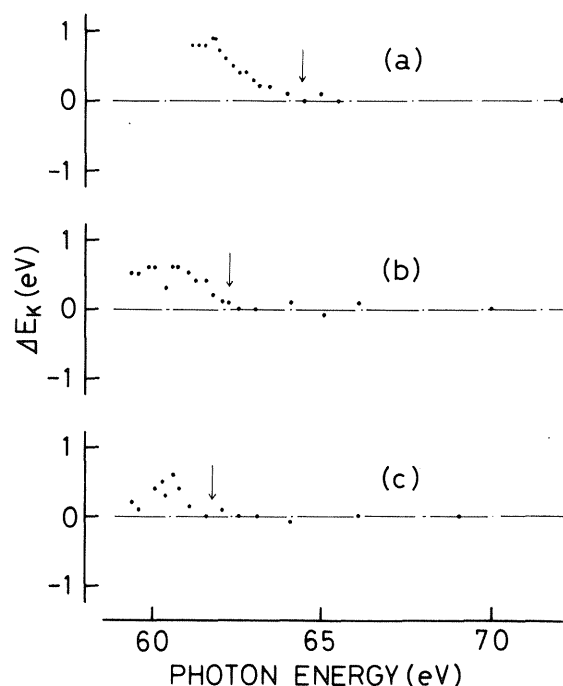


Fig.5 Peak positions of the main Auger peak of LiF (a), LiCl (b), and LiBr (c) as a function of photon energy. Ordinates indicate the increment of the kinetic energies from the ordinary K-VV Auger peak. Arrows indicate the transition energy from the Li 1s level to the bottom of the conduction band (Ref. 8).

適用できる。

さて、K (exciton)-VV 過程の終状態においては、内殻励起子を形成していた電子がどうなっているかが問題である。先に、この電子は励起されたまま束縛状態にあると述べたが (図4(b)参照)、内殻励起子の消滅と同時に伝導帯へ励起されてしまうとの考えもある⁵⁾。しかし、この場合は、K (exciton)-VV 過程で放出されたオージェ電子の運動エネルギーは、普通の K-VV オージェ電子の運動エネルギーより、この電子を伝導帯へ励起するのに必要なエネルギーだけ小さくならなければならない。そこで、オージェ電子の運動エネルギーを正確に知るため、光電子スペクトルのオージェピークから陰イオンの浅い内殻準位に起因する光電子や二次散乱電子などの寄与を差し引いてオージェピークの形状を求め、そのピーク位置の運動エネルギーを求めた。図5は、LiF (a)、LiCl (b)、LiBr (c) の主オージェピークの位置の移動 (運動エネルギーの変化) と励起光エネルギーの関係を表す⁷⁾。矢印は Li 1s 準位から伝導帯の底までのエネルギーで、通常の Li 1s 正孔生成のエネルギー位置を示す。明らかに内殻励起子が生成されるエネルギー領域で、オージェ電子の運動エネルギーは普通の K-VV オージェ電子の運動エネルギーに比べて、約 1 eV 増加している。このことは、K (exciton)-VV 過程の終状態においては、残された電子 (初期状態においては内殻励起子を形成していた電子) は束縛状態に留まって、価電子帯に存在する 2 個の正孔と相互作用して、2 正孔 1 電子束縛状態を作ること示唆しており、そのため、通常の K-VV オージェ遷移の終状態における 2 個の正孔の相関エネルギー (リチウムハライドの場合、3.5~5.2 eV と推定される) が約 1 eV 小さくなったためと思われる。

4. アルカリハライドの内殻励起子の消滅過程の確率

Berglund と Spicer¹⁰⁾ による光電子放出強度の

計算式を変形すると、励起光エネルギー $h\nu$ で励起放出される価電子帯光電子スペクトルの測定強度 $I_{VB}(h\nu)$ は

$$I_{VB}(h\nu) \Delta E = A(E)[1-r(h\nu)] n_p(h\nu) \times \frac{KC(E)}{\alpha(h\nu) + 1/\ell(E)} \alpha'_{VB}(h\nu) \Delta E \quad (1)$$

で表される。ここで $r(h\nu)$ はエネルギー $h\nu$ の光に対する試料の反射率、 $n_p(h\nu)$ は入射光の光子数、 K は 0.5~1 の間の補正定数、 $C(E)$ はエネルギー E の光電子の脱出しきい値関数、 $\alpha(h\nu)$ は励起光に対する試料の吸収係数、 $\ell(E)$ はエネルギー E の光電子の試料内の平均自由行程、 $\alpha'_{VB}(h\nu)$ は $\alpha(h\nu)$ のうち価電子の励起に起因する部分吸収係数である。 $A(E)$ は光電子の検出効率で、検出装置にかかわる量である。いま、励起光のエネルギー $h\nu$ が内殻励起子の生成エネルギーに等しい時を考えると、リチウムハライドの内殻励起子が K(exciton)-V 過程で消滅、価電子を励起放出する際の価電子帯スペクトルの強度 $I_{ex}(h\nu)$ は、

$$I_{ex}(h\nu) \Delta E = A(E)[1-r(h\nu)] n_p(h\nu) \times \frac{KC(E)}{\alpha(h\nu) + 1/\ell(E)} \alpha'_{ex}(h\nu) P \Delta E \quad (2)$$

と書ける。ここで、 P は K(exciton)-V 過程によって内殻励起子が消滅する確率、 $\alpha'_{ex}(h\nu)$ は $\alpha(h\nu)$ のうち内殻励起子の生成に起因する部分吸収係数である。

(1)式と(2)式より、

$$P = \frac{I_{ex}(h\nu)/I_{VB}(h\nu)}{\alpha'_{ex}(h\nu)/\alpha'_{VB}(h\nu)} \quad (3)$$

を得る。この式には $r(h\nu)$ 、 $A(E)$ 、 K 、 $C(E)$ 、 $n_p(h\nu)$ 、 $\ell(E)$ などの未知の量は含まれておらず、現実験において測定可能な量のみを含むので、 P

Table.1 Decay probability of the Li 1s core exciton through the K(exciton)-V process and the K(exciton)-VV process.

	LiF	LiCl	LiBr
K (exciton)-V	0.09	0.14	0.19
K (exciton)-VV	0.47	0.43	0.81

を求めることが出来る。すなわち、 I_{ex}/I_{VB} は、CIS スペクトルの主ピークの高さとバックグラウンドの比として、一方 α'_{ex} は吸収スペクトルの内殻励起子による吸収ピークの高さとして求めた。また、吸収スペクトルのバックグラウンドが、価電子の励起による吸収 (α'_{VB}) と、陰イオンの最外殻 s 電子の励起による吸収の2つの部分吸収からなることを考慮して、それらの比を、光電子スペクトルの価電子帯スペクトルと s 準位スペクトルの積分強度比に等しいとして求め、吸収のバックグラウンドをその比で按分して、 α'_{VB} を求めた。

一方、K(exciton)-VV 過程の確率を P' とすれば、

$$P' \simeq P \frac{S_{Aug}}{S_{VB}} \quad (4)$$

として求められる。ここに S_{Aug} と S_{VB} は、それぞれ、光電子スペクトルにおけるオージェピークの積分強度、及び価電子帯の積分強度の K(exciton)-V 過程による増加分とである。このようにして求められたリチウムハライドの Li1s 内殻励起子の K(exciton)-V 過程、K(exciton)-VV 過程による消滅確率を表 1⁷⁾ に示す。この表からわかるように、K(exciton)-VV 過程による消滅の確率は、リチウムハライドの陰イオンがフッ素から臭素へと原子番号が大きくなるに従って大きくなる。これは、これらのハライド中では、共有結

合性の程度が LiF から LiBr へ行くに従って増大しており、従って、価電子帯の波動関数の拡がりが大きくなり、リチウムイオン波動関数との重なりが増大するためと考えると理解できる。

一方、K(exciton)-VV 過程による消滅の確率は、K(exciton)-V 過程 (直接再結合過程) よりも数倍大きく、先に述べた Haensel ら⁴⁾ や Sugawara ら⁵⁾ の推定とは異なった結果を示している。

同じような結果は、ナトリウムハライドの L_2 内殻励起子が L_2 (exciton)-V 過程や L_2 (exciton)-VV 過程により消滅する場合の確率についても得られている¹¹⁾ (第6節参照)。

5. Li1s 内殻励起子の緩和

図2を見ると、LiCl の価電子帯光電子スペクトルは、励起光エネルギーが内殻励起子生成エネルギー (60.7 eV) の場合には、強度増大のみならず、形状も変化していることがわかる。すなわち、励起光エネルギーが 57.1 eV や 61.1 eV の off resonance のスペクトルでは、肩構造 (結合エネルギー 3.0 eV) の強度は、主ピーク (同じく 1.4 eV) の強度の約 50% であるが、これが、60.7 eV の on resonance のスペクトルでは、80% にまで増大している。

このような価電子帯スペクトルの強度と形状の変化を明瞭にみるために、図6に励起光エネルギーを細かく変化させた際の価電子帯スペクトルが示されている。更に、形状の変化を明確にするため、励起光エネルギー 56.6 eV (off resonance) で得られた価電子帯スペクトルのピークに、60.7 eV (on resonance) で得られたスペクトルの強度が一致するように書いて、両スペクトルを比較したものを図7に示した¹²⁾。先に述べたように、肩構造の強度の増大が on resonance で大きくなることが認められる。これは、Li1s 内殻励起子がリチウムイオンに局在した Frenkel 型励起子であることを考慮すれば、LiCl の価電子帯にわずかに混入しているリチウムイオン起因の波動関数が価電子帯

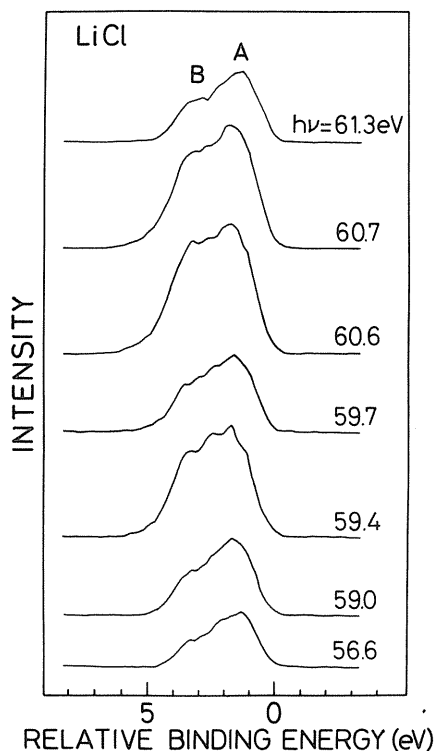


Fig.6 Set of photoelectron spectra of the valence region of LiCl excited with photon energies around the excitation energy of the Li 1s core exciton. Intensities are normalized to the incident photon flux.

内で一様に分布していないためであると解釈される。さらに図7で注目されることは、on resonanceの時の価電子帯の幅が、off resonanceの時に比べて、高結合エネルギー側に広がっていることである。このことは、K(exciton)-V過程で内殻励起子が再結合する場合に、価電子に与えられるエネルギーが、内殻励起子の生成エネルギーに等しい時とそれより小さい時とがあることを意味しており、Li 1s内殻励起子が再結合する間に緩和していると解釈される。これは、図8のように、Frank-Condonの原理を考慮して、横軸に配置座標(Configuration Coordinate)をとって、内殻励起子状態のエネルギー図を書いてみると理解できる。すなわち、基底状態 E_0 にあったLi 1s電子は励起光 $h\nu$ のエネルギーを得て内殻励起子状態 E_{ex}^* に励起されるが、この状態は熱的に平衡な状態ではなく、緩和励起子状態 E_{ex} へと段々移行

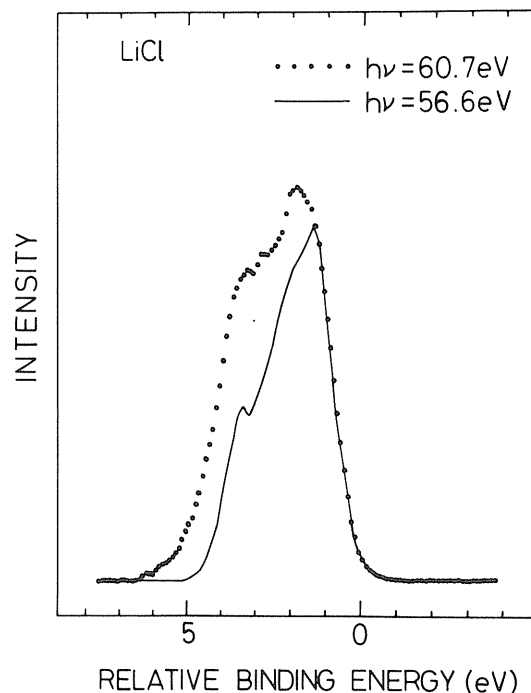


Fig.7 Comparison of the spectral profile of LiCl measured below the onset of the Li 1s absorption (56.6 eV) with that taken at resonance (60.7 eV). Dotted and solid lines indicate the spectra taken at 60.7 and 56.6 eV, respectively. Linear background was subtracted from both spectra.

してゆく。熱的に平衡な状態となった内殻励起子が再結合する場合は、その終状態は E_0^* で、そのとき放出されるエネルギーは $(E_{ex} - E_0^*)$ となる。従って、K(exciton)-V過程で価電子に与えられるエネルギーは、 $(E_{ex}^* - E_0)$ から $(E_{ex} - E_0^*)$ の間に分布していることになり、この差が価電子帯の幅の広がりを与える。図7からこの緩和のエネルギーは最大 0.8 eV と見積られる。

詳細は文献に譲るとして、LiBr¹²⁾のLi 1s内殻励起子についても同様の結果が得られている。次節で述べるナトリウムハライドの場合は、NaL₂内殻励起子状態に on resonance させた時の価電子帯スペクトルには、形状の変化が明瞭には認められなかった。これは、NaL₂内殻励起子の緩和が極めて徐々に進行するためか、または緩和エネルギーが小さくて測定にかからなかったものと思わ

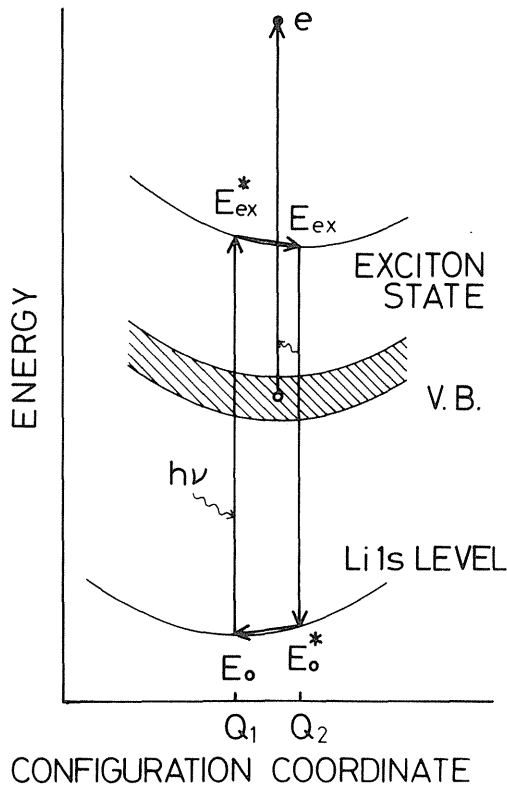


Fig.8 Schematic energy diagram for the Li 1s level and exciton states of lithium halides as a function of the configuration coordinate Q .

れる¹³⁾。

6. ナトリウムハライドの Na2p 内殻励起子と Na2p 表面内殻励起子

ナトリウムハライドの Na2p 内殻励起子の消滅過程を調べるために、リチウムハライドの場合に説明したように、価電子帯のピークを始状態とする CIS スペクトル及び L-VV オージェピークの運動エネルギーを終状態とする CFS スペクトルを測定した^{11, 13-15)}。図9に NaCl の測定結果を示す(実線参照, 点線については後述)。我々が分子科学研究所の UVSOR で測定した吸収スペクトルも載せてある。吸収スペクトルに見られる二重構造のピークは Na2p 内殻励起子の生成によるものと考えられる。CIS, CFS スペクトルで B と表示されている主ピークは、吸収スペクトルの L₂ 内殻励起子による吸収ピークとエネルギー位置、

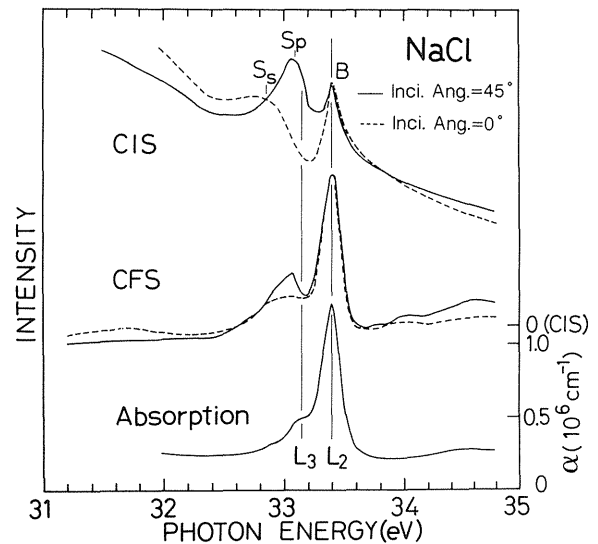


Fig.9 CIS and CFS spectra of NaCl obtained at the incident angles of 0° (dashed lines) and 45° (solid lines), and the Na L_{2,3} absorption spectrum. The vertical lines are drawn at the L₂- and L₃-core exciton peaks. The peaks B, S_s, and S_p originate from the bulk-core exciton and the surface-core excitons excited by s-polarized and p-polarized components of incident photons, respectively.

半値幅とも一致しているが、その低エネルギー側のピークは、エネルギー位置も、主ピークに対する相対強度も、幅も、L₃内殻励起子による吸収ピークに一致していない。従って、この低エネルギー側のピークは、NaL₃内殻励起子によるものとは考え難く、別の成因を考える必要がある(第2節で述べた LiCl の CIS, CFS スペクトルの低エネルギー側のピークを思い出していただきたい)。この節では、これら低エネルギー側のピークについて考察するが、それに先だって主ピークについて述べておく。CIS, CFS スペクトルの主ピークは共に吸収スペクトルの NaL₂内殻励起子による吸収ピークとエネルギー位置、半値幅とも一致していることから、リチウムハライドの場合と同様これらが NaL₂内殻励起子の L₂(exciton)-V, L₂(exciton)-VV 過程による消滅に起因すると考えられる。従って、これら両過程による消滅の

Table.2 Decay probability of the Na 2p core exciton through the L_2 (exciton) - V process and the L_2 (exciton) - VV process.

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
L_2 (exciton)-V	0	0.11	0.18	0.21
L_2 (exciton)-VV	-	0.51	0.31	0.44

確率も式(3), 式(4)によって計算することが出来る。その結果を表2に示す。 L_2 (exciton)-V過程による消滅確率は、リチウムハライドの場合と同じ傾向を示している¹¹⁾。また、 L_2 (exciton)-VV過程による消滅確率の方が、 L_2 (exciton)-V過程による消滅確率よりすべてのナトリウムハライドについて大きい。また、図10 (a)(b)に示すように (NaCl (a), NaBr (b)), L_2 (exciton)-VV過程の終状態では、オージェピークの運動エネルギーは通常の L_2 -VV オージェピークの場合よりも大きいことがリチウムハライドの場合同様確認された¹¹⁾。

さて、先に述べたように、CISやCFSスペクトルの低エネルギー側のピークは、吸収スペクトルの L_3 内殻励起子による吸収ピークとは、エネルギー位置、幅、主ピークとの相対強度とも一致しない。一般に光電子のエネルギーが20~40 eVでは光電子の平均自由行程は数Åで、光電子スペクトルは表面の影響を強く受けると考えられる¹⁶⁾。一方吸収スペクトルは、光の侵入距離が数100 Åであることを考えれば、バルクの状態を反映していると考えてよい。従って、CISやCFSスペクトルの低エネルギー側のピークは、表面状態を反映したものである可能性がある。そこで、シンクロトロン放射光が偏光していることを考慮して試料表面に対する励起光の入射角を変化させたり、試料の温度を変化させれば、CISやCFSスペクトルに現れるこの低エネルギー側のピークは主ピークとは異なった依存性を示す可能性がある¹³⁻¹⁵⁾。

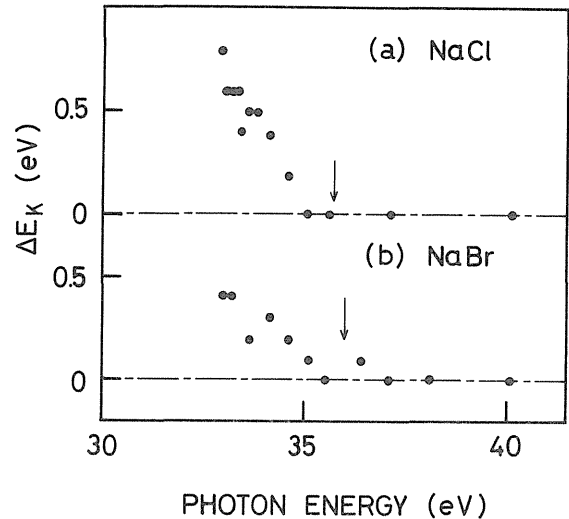


Fig.10 Peak positions of the main Auger-electron peak of NaCl (a) and NaBr (b) as a function of photon energy. Ordinates indicate the increment of the kinetic energies from the ordinary $L_{2,3}$ -VV Auger-electron peak. Arrows indicate the threshold for transition from the Na 2p level to the conduction band (Ref. 8).

図11に、本実験における入射光線に対する光電子の取り出しの配置図を示す。入射光線は電子軌道面内で偏光しており、また入射方向と光電子分光器への光電子の取り出し方向は常に一定であるが、試料表面に対する入射光線の入射角は 0° と 45° に変化させられた (これまで示した光電子スペクトルは、すべて入射角 45° で測定された結果である)。図11からわかるように、入射角が 0° の場合、シンクロトロン放射光の電気ベクトルは試料表面に平行 (s偏光) となり、一方 45° で入射した場合は、表面に平行な成分 (s偏光) と垂直な成分 (p偏光) を含むことになる。

図9には NaCl の CIS, CFS スペクトルの励起光入射角依存性が示されている¹³⁻¹⁵⁾。実線は入射角 45° の場合のスペクトルを、点線は入射角 0° の場合のスペクトルを示す。これらのスペクトルで、高エネルギー側の主ピーク B は、入射角に依存せず常に吸収スペクトルの L_2 内殻励起子による吸収ピークとエネルギー位置、半値幅とも一

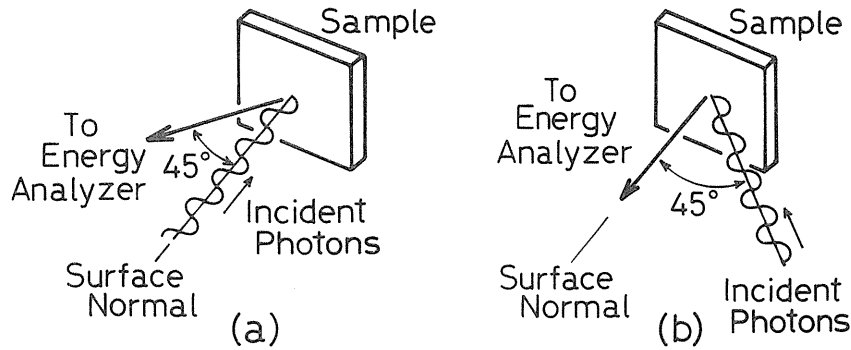


Fig.11 Schematic illustrations of the relation between photons incident on the sample surface and ejected electrons (the entrance axis of the electron-energy analyzer) at the incident angles of 0° (a) and 45° (b).

致していて、このピークがバルクの内殻励起子に起因するものであることを示している。一方、その低エネルギー側に観測されるピークは、何れの入射角についても、そのエネルギー位置、幅とも吸収スペクトルの L_3 内殻励起子による吸収ピークと一致しないばかりか、入射角の違いによってそのピーク位置、ピークBに対する相対強度、形状などが異なっている。

図12に NaCl の CIS, CFS, 吸収スペクトルの温度依存性を示す^{13, 14)}。これらのスペクトルは入射角 0° で測定されたもので、実線は試料温度が液体窒素温度 (LNT) の時、点線は室温 (RT) での測定結果である。CIS, CFS スペクトルのピークBは、吸収スペクトルの L_2 内殻励起子による吸収ピークとエネルギー位置、その温度による移動量ともよく一致していて、バルクの L_2 内殻励起子によるピークであることを示している。しかし、低エネルギー側のピークについては、吸収スペクトルの L_3 内殻励起子による吸収ピークと、何れの温度においても、エネルギー位置、形状が一致しないばかりか、吸収ピークにみられる温度による移動が、CIS, CFS スペクトルのピークでは認められない。

以上、これらのスペクトルに見られる角度依存性、温度依存性よりピークBはバルクの L_2 内殻励起子に起因しているが、その低エネルギー側の

ピークは、バルクの L_3 内殻励起子と違った、別のものであると考えざるを得ない。更に、この低

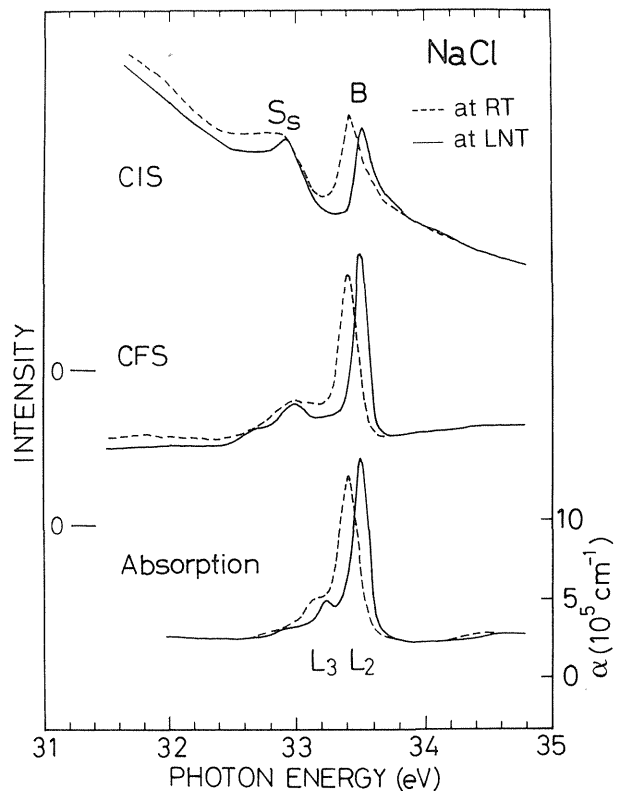


Fig.12 CIS spectrum with the initial state at the peak of the valence band, CFS spectrum with the final state corresponding to the kinetic energy of the Auger electron, and Na $L_{2,3}$ absorption spectrum of NaCl. Solid lines and dashed lines represent the spectra obtained at LNT and RT, respectively.

エネルギー側のピークは、試料表面の汚染により、ピーク B に対する相対強度が減ずることも確かめられた。

ここで、この低エネルギー側のピークについて考えることにする。Rehder ら¹⁷⁾は、シンクロトロン放射光を用いて NaCl 単結晶 (100) 面について、 $\text{NaL}_{2,3}$ 光電収量スペクトルを比較的高い阻止電圧を用いて、Partial yield spectrum として測定した。彼らは、励起光の入射角を変化させたスペクトルを測定し、その結果、主ピークのエネルギー位置は入射角によって変化しないが、低エネルギー側のピークは入射角依存性を示し、またこのピークは試料表面の汚染によって強度を減ずることから、 NaL_2 表面内殻励起子に起因するものであると結論した。

我々の測定した CIS, CFS スペクトルの結果は Rehder らによる光電収量スペクトルの結果とよく類似している。我々の試料は蒸着膜であるが、X線回折法による試験の結果、この膜は NaCl の場合、 $\langle 100 \rangle$ 軸が表面に対し $\pm 5^\circ$ 以内、 $\langle 110 \rangle$ 軸が $\pm 6.5^\circ$ 以内にある 2 種類のみ単結晶粒から構成されていることがわかった。そこで、我々は、CIS や CFS スペクトルのピーク B の低エネルギー側のピークは、 NaL_2 表面内殻励起子に起因したものであると考えた。同様の結果は、NaBr や NaI についても得られている¹³⁻¹⁵⁾。

さて、ナトリウムハライドのナトリウムイオンはバルクでは、陰イオンを八面体に配位し、 $\text{Na}2p$ 波動関数は O_h 対称の結晶場によって支配されている。一方結晶表面が (100) 面の場合、ナトリウムイオンは表面の面内に 4 個、垂直方向に 1 個の陰イオンを配位し、 C_{4v} の結晶場による支配を受ける。従って、この結晶場の支配下で生成される内殻励起子 ($\text{Na}2p$ 表面内殻励起子) は、エネルギーの異なった 2 種類の成分、すなわち、表面に平行な方向に遷移モーメントを持つもの (S_s 励起子) と垂直に持つもの (S_p 励起子) を生ずることになる。そこで、表面に平行に偏光した s 偏光は

(入射角 0° の時)、 S_s 励起子を励起するが、 S_p 励起子は励起しない。表面に垂直に偏光した p 偏光については、この逆である。入射角が 45° の場合、入射光は s, p 両偏光を含んでいるから S_s , S_p の両表面内殻励起子とともに励起することになる。バルクの内殻励起子は何れの偏光成分によっても励起される。

結晶表面が (100) 面の場合について説明したが、(110) 面についても、同じような考察が得られる。しかし、低エネルギー側のピークが 2 種類の構造しか観測されていないことから、(110) 表面に生成される 2 種類の表面内殻励起子のエネルギーはそれぞれ (100) 表面で生成される S_s , S_p 表面内殻励起子のエネルギーとあまり異なっていないと推察される。

以上のように考えると、ピーク B が入射角に依存しないことは、このピークがバルクの内殻励起子に起因していることを示し、一方、入射角 0° のスペクトルの低エネルギー側のピークは表面内殻励起子 S_s に起因するものと考えられる。入射角 45° の場合、低エネルギー側のピークは S_s と S_p の両方の表面内殻励起子によるピークが重畳していることになるが、 S_s ピークのエネルギー位置に構造が観測されないことから、このピーク位置が表面内殻励起子 S_p の生成エネルギーであると考えられる。

なお、低温にすると格子定数が小さくなり、バルクの内殻励起子の場合には励起エネルギーは大きくなるが、表面内殻励起子の場合には、格子定数による変化と、表面における電場勾配による変化とが打ち消しあって、励起エネルギーは大きくは変化しない。従って、試料を冷やすとバルクの内殻励起子によるピークは高エネルギー側に移動するが、表面内殻励起子に起因するピークはほとんど動かないと考えられる¹³⁾。

NaBr, NaI についても、CIS, CFS, 吸収スペクトルの測定より、内殻励起子、表面内殻励起子に関して上記と同様の結果を得たが、これらにつ

いても詳細は文献¹³⁻¹⁵⁾を参照されたい。

バルクの L_3 内殻励起子が測定できなかったのは、吸収スペクトルの L_2 , L_3 内殻励起子による吸収ピークの大きさからわかるように、CIS, CFS スペクトルで強度が期待できず、 L_2 表面内殻励起子のピークに隠されたものと思われる。

7. おわりに

リチウムハライドならびにナトリウムハライドの内殻励起子の消滅過程 (Decay Process), それらの過程による消滅の確率, 緩和の状態, 及び表面内殻励起子について, 光電子分光法, 特に CIS 及び CFS スペクトル法, により研究した結果の一部要点を簡単に紹介した。消滅過程としては, (a) 価電子の放出を伴う直接再結合の過程, (リチウムハライドの場合は $K(\text{exciton})-V$ 過程, ナトリウムハライドの場合は $L(\text{exciton})-V$ 過程), 及び (b) オージェ電子放出を伴う過程, (リチウムハライドの場合は $K(\text{exciton})-VV$ 過程, ナトリウムハライドの場合は $L(\text{exciton})-VV$ 過程) のあることを提唱し, また一般にオージェ電子放出を伴う (b) の過程の消滅確率の方が, (a) の直接再結合過程より大きいことや消滅過程には緩和を伴うことを知った。また, CIS, CFS スペクトルの励起光入射角依存性や試料温度依存性により表面内殻励起子を観測できることを紹介した。

紙面の都合で要点のみの記述となったが, 詳細は各原論文を参照下さい。

謝辞

本研究における光電子分光の実験はすべて, 東京大学物性研究所附属軌道放射物性研究施設の SOR-RING BL-2 を用いて, また LiF の蛍光励起放射スペクトルの実験は同施設の電子シンクロトロンビームラインを用いて行った。ナトリウムハライドの $\text{NaL}_{2,3}$ 吸収スペクトルの測定は, 分子科学研究所の UVSOR のビームラインを用いて行った。実験にあたって, マシンの割当,

遂行に便宜を計っていただいた各施設の皆様に感謝致します。

文献

- 1) E. T. Arakawa and M. W. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 333 (1976).
- 2) O. Aita, K. Tsutsumi, K. Ichikawa, M. Kamada, M. Okusawa, H. Nakamura, and T. Watanabe, *Phys. Rev. B* **23**, 5676 (1981).
- 3) R. Haensel, C. Kunz, and B. Sonntag, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 262 (1968).
- 4) R. Haensel, G. Keitel, G. Peters, P. Shreiber, B. Sonntag, and C. Kunz, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 530 (1969).
- 5) H. Sugawara and T. Sasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 132 (1979).
- 6) G. J. Lapeyre, A. D. Baer, J. Harmanson, J. Anderson, J. A. Knapp, and P. L. Gobby, *Solid State Commun.* **15**, 1601 (1974).
- 7) K. Ichikawa, M. Kamada, O. Aita, and K. Tsutsumi, *Phys. Rev. B* **32**, 8293 (1985).
- 8) S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **11**, 2391 (1975).
- 9) M. Kamada, K. Ichikawa, and K. Tsutsumi, *Phys. Rev. B* **28**, 7225 (1983).
- 10) C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1030 (1964).
- 11) M. Kamada, O. Aita, K. Ichikawa, and K. Tsutsumi, *Phys. Rev. B* **36**, 4962 (1987).
- 12) K. Ichikawa, M. Kamada, O. Aita, and K. Tsutsumi, *Phys. Rev. B* **34**, 1227 (1986).
- 13) K. Ichikawa, O. Aita, and K. Tsutsumi, *Phys. Rev. B* **39**, (1989).
- 14) K. Tsutsumi, O. Aita, and K. Ichikawa, *J. Physique* **48**, C9-919 (1987).
- 15) O. Aita, K. Ichikawa, and K. Tsutsumi, *Phys. Rev. B* **38**, (1988).
- 16) F. L. Battye, J. Liesegang, R. C. G. Leckey, and J. G. Jenkin, *Phys. Rev. B* **13**, 2646 (1976).
- 17) U. Rehder, W. Gudat, R. G. Hayes, and C. Kunz, in *Proceedings of the 7th International Vacuum Congress and the 3rd International Conference on Solid Surfaces*, ed. by R. Dobrozemsky, F. Rüdener, F. P. Viehböck, and A. Breth (Vienna, 1977), p.453.

