

解説

cBN の軟 x 線蛍光とラマン散乱

安居院 あかね

東京大学物性研究所*

Soft X-ray Fluorescence/Raman Scattering in Cubic BN

Akane AGUI

*Synchrotron Radiation Laboratory, Institute for
Solid State Physics, University of Tokyo*

The resonant soft x-ray emission (SXE) and their total photon yield (TPY) spectra were measured at B1s and N1s edges of cubic boron nitride (cBN) by using undulator radiation. It is found that the emission from the high-symmetry point in the SXE spectrum is enhanced when the same high-symmetry point at TPY spectrum is excited. The line-shapes of both SXE and N1s-TPY spectra are consistent with the calculated partial density of states, though the band width is not well reproduced. On the other hand, the exciton effect is found to be strong in the B1s-TPY spectra. The Raman scattering whose energy shifts in proportion to the excitation energy is found below the B1s absorption edge.

1. はじめに

放射光と発光実験

軟 x 線発光分光は強力な電子線管や x 線管を用いて、古くから行われてきている分光法である^{1,2)}。内殻間の遷移を利用した蛍光 x 線分光は工業化学分析法の一つとして大きな役割を担ってきた。本稿で問題にする軟 x 線発光スペクトル (SXES: Soft X-ray Emission Spectra) からは価電子帯について、全発光収量 (TPY: Total Photon Yield) からは伝導帯について情報を得ることができる。

近年、軟 x 線発光分光の励起源に放射光を利用することによって、軟 x 線領域にラマン散乱が観測され、新しい局面を迎えはじめています。

高強度、高分解能、小スポットの高輝度な放射光を手に入れるために、各国で第三世代の放射光高輝度光源の建設が進んでいる。この高輝度ということを生かした研究として、軟 x 線領域では高分解能光電子分光、顕微鏡、軟 x 線発光などの実験が上げられている³⁾。特に、軟 x 線発光分光は発光強度が大変弱いために、高輝度光源をもって初めて真の力を発揮する実験とすら言え

* 東京大学物性研究所
〒106 港区六本木 7-22-1
TEL 03-3478-6811(内5402)
FAX 03-3478-2075
e-mail agui@kekvox.kek.jp

9 月下旬より Department of Physics Uppsala University
Box 530 S-751 21 UPPSALA, SWEDEN
TEL +46-(18)18 35 54 FAX +46-(18)18 35 24

る。第三世代を使って何をやるかという大きな問題に対する一つの答えとして、軟x線発光分光の研究を行うことは大変意義深いと考えている。

我々・物性研グループは1994年の2月以来、半導体や遷移金属化合物などさまざまな物質について、発光スペクトルを測定してきた。これらについては、すでに本誌でもVUV-11特集号で我々が作製した軟x線発光分光器の概要と合わせて紹介されている⁴⁾。本稿ではcBNを例にとり、発光スペクトルの起源となる蛍光過程とラマン散乱過程について述べたい。

2. 発光過程

2.1 オージェ過程と発光過程

内殻電子が励起されてできた正孔が、光放出を伴う価電子の遷移によって崩壊するのが発光過程である。これに対し、正孔が上の準位からの電子の遷移で崩壊し、クーロン相互作用で他の電子(オージェ電子)を放出するのがオージェ過程である。オージェ過程は無輻射遷移なので光は放出されない。光電子スペクトルにはオージェ電子による構造も同時に観測される。オージェ過程と発光過程は互いに相補的な崩壊過程である。この様子を図1に模式的に図示した^{5,6)}。

オージェ過程や発光過程とフォノンとの関係はこれまであまり議論されてきていない。ひとつには、軟x線領域でフォノンを検知できるほどの高分解能の実験が行うことができなかつたという技術的な問題があった。

また、内殻のライフタイムは通常 10^{-15} 秒程であり、フォノンのライフタイムよりも速い。このため、内殻正孔は格子による緩和が起こる前に、オージェ過程や発光過程によって崩壊してしまうと言われ、軟x線領域の分光ではフォノンはあまり寄与していないと言われてきた。しかし、価電子帯励起子の場合は格子の緩和過程が極めて重要であることが知られている。軟x線領域でも高分解能の実験を行えば、フォノンとオージェ過

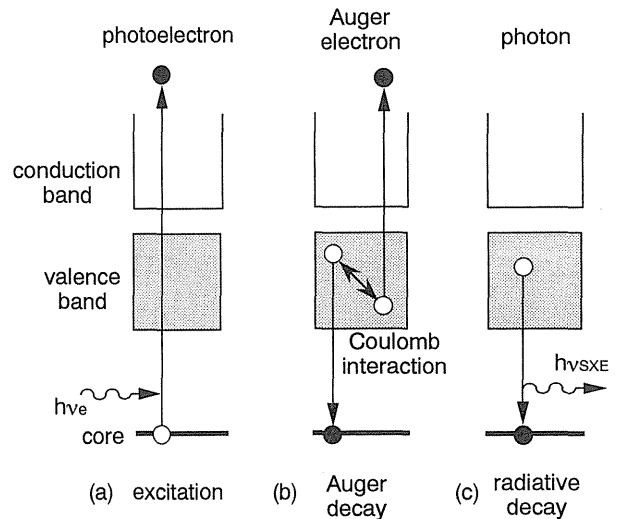


Figure 1. Schematic illustrations of the core hole decay. (a) The incident photon excites core electron. (b) Non-radiative decay by Auger decay. (c) Radiative decay by fluorescence.

程や発光過程の関係を明らかにできるはずである。

2.2 蛍光と散乱

放射光を利用した軟x線発光実験では内殻電子を選択的に励起し、これによってできた内殻正孔に価電子が遷移する際に放出される光を観測する。まず、軟x線発光の特徴を以下に挙げる。

(1)発光は双極子遷移による選択則に従う。これにより部分状態密度について知ることができる。また、(2)内殻正孔が局在しているため、特定イオンサイトで発光する。多元素系化合物においては特定の元素の部分状態密度を知ることができる。例えば硼素の1s内殻(B1s)を励起した場合、価電子帯の2p成分が遷移するので、B2p部分状態密度を反映したSXESスペクトルを得ることができる。さらに、(3)発光過程には蛍光と(ラマン)散乱過程がある。

強力なx線管などを用いて伝統的に行われてきた発光実験と、放射光を用いた発光実験との一番の違いは、前者は励起光源として特性x線などを利用するために励起エネルギーを任意に選ぶ

ことができなかつたのに対し、後者ではそれが可能であるということである。よって、放射光を用いることで発光実験において選択励起の実験が可能となる。放射光の利用以前は、価電子帯の情報は蛍光実験で、また伝導帯の情報は吸収実験で、独立に得られていた。軟 x 線領域でもバンド構造の運動量保存則がスペクトルに影響を与えることが放射光を利用した近年の実験から報告されている^{3,4)}。これは、選択励起の実験をおこない、双方の実験を関連させることができるようになったからに他ならない。

図2に通常の蛍光とラマン散乱の過程を模式的に図示した。初期状態にあった系 (ω_i) は入射光によって、中間状態に励起され (ω_m) 光の放出を伴って終状態 (ω_f) へ遷移する⁸⁾。

物質に光が照射されると光を吸収し状態が励起されて正孔が作られる。できた正孔に、十分な緩和の後、上の準位から電子が遷移して光を放出する場合を蛍光という。ここでは、励起に使われたエネルギーと放射されたエネルギーは互いに独立である。蛍光は1次の光学的遷移が2つ連続しておこる過程である。

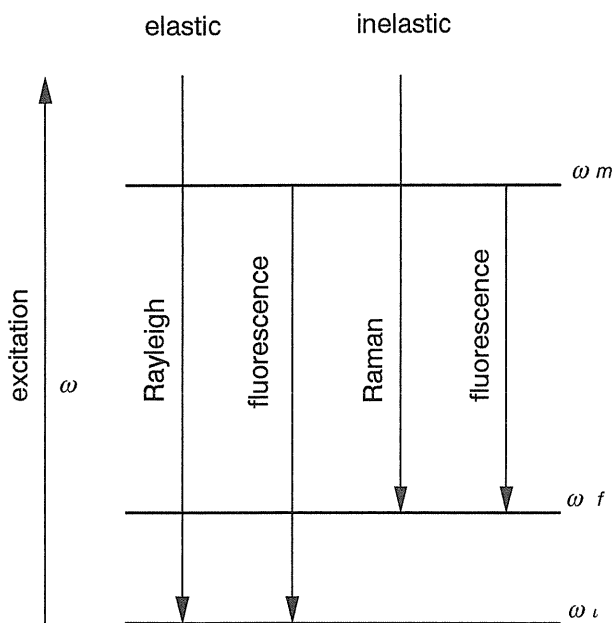


Figure 2. Energy level scheme of a three-level system to the indirect fundamental processes in light scattering. ω_i : initial state, ω_m intermediate state, and ω_f final state.

それに対し、励起と放射が1つの過程としておきる2次の光学過程の場合はラマン散乱⁹⁾と呼ばれる。ここでは励起された電子は中間状態に励起された後終状態へ移る。(励起光のエネルギーと放出された光のエネルギーが同じときはレーリ一散乱と呼ばれる。)

励起が吸収端以下であれば、中間状態は仮想状態になる。このとき観測される発光は、可視光領域ではよく知られている、通常のラマン散乱である。しかし、中間状態が実状態の場合、発光過程には、ラマン散乱過程と蛍光過程の二つの可能性がある。

この二つの過程の可能性を考えるには、系が中間状態から光を放出する前に、別の状態に緩和するかどうかが問題になる。高エネルギー分光においてはフォノンの関与があまり議論されてこなかったことは前にも述べた。フォノンなどの格子緩和は 10^{-15} 秒程あるので、一般には格子緩和が起きる前に発光が生じてしまうとされている。これでは、総ての光放出がラマン散乱になってしまう。しかし、軟 x 線領域では格子緩和と内殻の寿命が同じような時間尺度になるので、緩和におけるフォノンの関与も考えなくてはならない。

また、格子系以外に中間状態の緩和に寄与する原因として、電子散乱も考えられる。測定している物質が金属であればプラズモンが生じる。よって励起された状態がプラズモンによって緩和することもある。これは、電子散乱なので緩和に要する時間は十分に速く、軟 x 線領域での緩和過程を考える際は考慮する必要がある。ギャップの狭い半導体でこのことは問題となるが、ワイドギャップ半導体(絶縁体)ではこのような効果はあまり考えられない。発光過程では、スペクトルの様子の变化において、格子緩和(フォノン)も重要であると考えられる。

格子による緩和が重要になると考えられる(特大バンドギャップ)半導体や絶縁体などで、電子分光のような電子を利用した実験を行うと、試料

表面でチャージアップが起こり、精度の良い測定が困難である。光の平均自由行程は光電子の平均自由行程より一桁から三桁程度大きい。よって発光分光では光電子分光より容易にバルクに関する情報を得ることができる。発光実験はチャージアップの問題がなく、本稿で紹介するcBNのような特大バンドギャップ半導体のバルクの電子状態の研究において有力な手段となる。

本稿では蛍光スペクトルが、ラマンスペクトルに変化していく過程を観測している。その過程では格子緩和が重要な役割を担っていると思われる。

3. cBNの軟x線発光スペクトル

実際にcBNについて行った軟x線発光実験について述べる。

3.1 閃鋳亜鉛型窒化硼素 (cBN)

窒化硼素 (BN) は周期律からみると炭素 (C) の両隣の元素から構成されるIII-V半導体であり、その化学的性質もCに似ている¹⁰⁻¹²⁾。結晶構造は、結晶の作成条件によって、グラファイトに対応する層状構造や、ダイヤモンド対応する閃鋳亜鉛型構造 (cBN: cubic boron nitride) をとり、いくつかの結晶構造が知られている。本実験はその中で一番単純な構造をもつcBNについて行った。

cBNはダイヤモンドに匹敵するほど硬く、融点が非常に高い、さらに熱伝導率が高いなどといった有用な物理的性質をもつ。このため、始めは工業的観点から興味深い物質として研究されてきた。

cBNの価電子帯はBとNの2s及び2p成分からなる。内殻は1sのみであり電子構造は比較的単純である。構造の単純さや電子の数の少なさから2元素物質のなかでは比較的多くのバンド計算が行われている¹⁴⁻²⁷⁾。また、実験は反射、吸収、蛍光などが行われている²⁸⁻³⁴⁾。

3.2 実験

試料は溶媒としてLiCaBN₂を用い、モリブデンのるつぼのなかで、約5 GPa及び約2000 Kの高温高圧下の温度差溶媒法で合成されたものである。これを科学技術庁無機材料研究所の江良皓氏、三島修氏のグループから提供していただいた^{11,12)}。

B1s-SXESの測定はフォトンファクトリーのBL-19Bで、試料を30 Kに以下に冷却して行われた。測定時間は1つのスペクトルあたり30分間ほどであった。強度が極めて弱いとき(数10 CPS程度)は4時間ほどであった。N1s-SXESの測定はBL-2Bで行われた。測定時間は1つのスペクトルあたり2時間ほどであった。

B1s-SXESの分解能は0.8から1 eV程度、TPYの分解能は0.1 eV以下で行われた。N1s-SXESの分解能は1 eV程度、TPYの分解能は1 eV程度で行われた¹³⁾。

3.3 結果と考察

cBNのSXESとTPY

図3(a)にB1s-TPYと励起エネルギー $h\nu_e=194.16$ 及び 220.75 eVで励起されたB1s-SXESを示す。 $h\nu_e=194.16$ eVはB1s内殻吸収端近傍である。 $h\nu_e=220.75$ eVのスペクトルは吸収端より十分高くで励起されており、いわゆる蛍光スペクトルに相当する。同様に、図3(b)にN1s-SXESと励起エネルギー $h\nu_e=403.2$ 及び 440.0 eVで励起されたN1s-SXESを示す。 $h\nu_e=403.2$ eVはN1s内殻吸収端近傍である。 $h\nu_e=440.0$ eVのスペクトルは吸収端より十分高くで励起されており蛍光スペクトルに相当する。

図中左がSXE、右がTPY、下の実線がXu等²⁵⁾のバンド計算によるB2p及びN2pの部分状態密度である。破線で示してあるのはローレンツ幅 $(0.1+0.1|E_B|)$ eV、ガウス幅1 eV及び0.05 eVで幅をつけたものである。バンド計算の価電子帯と伝導帯の端は、それぞれのSXESの端と

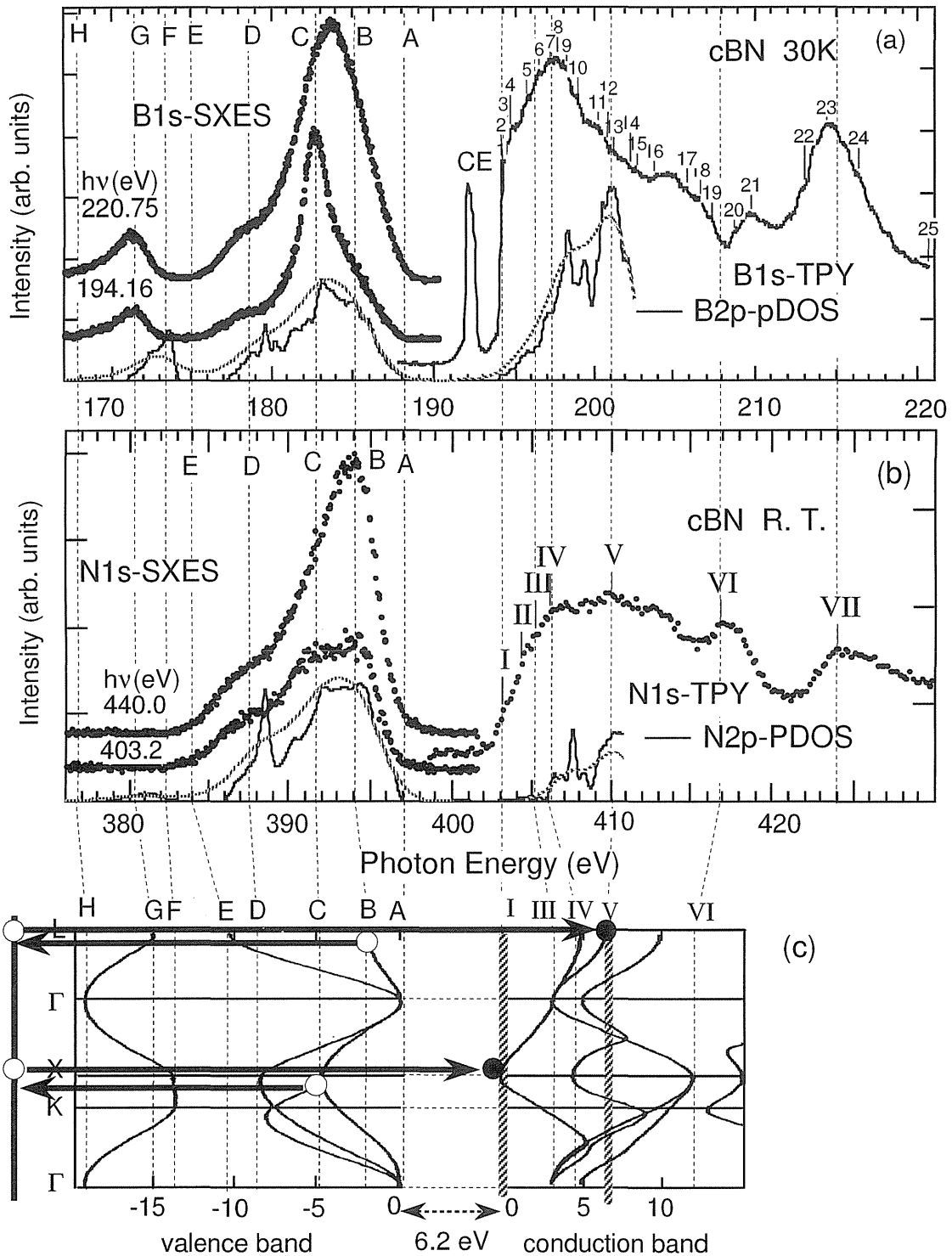


Figure 3. (a) Dots show the B1s-SXE and its TPY spectra of cBN. The spectra are measured with excitation photon energy $h\nu=220.75$ eV and 194.16 eV, respectively. The solid line is an example of the calculated B2p-PDOS. CE means the core-exciton. (b) Dots show the N1s-SXE and its TPY spectra of cBN. The spectra measured with excitation energy $h\nu_e=440.0$ eV and 403.2 eV, respectively. The solid line is an example of the calculated N2p-PDOS. (c) The band dispersion curve calculated by Xu *et al.*

合わせて描かれている。SXES と比べると計算による状態密度の幅は狭くなっている。バンド計算

の横軸を約1.12倍するとよく合うように見える。

バンド計算からは価電子帯の下部は主に N2s

成分からなっていることが言われているが、N1s-SXES では N2s の部分状態密度はみえない。図 3 をみると B2p 成分は価電子帯全体に広がっていて、N2p 成分は価電子帯の上部に片寄っていることが分かる。

光電子分光³⁴⁾では価電子帯と伝導帯のスペクトルは同じ横軸上には描けない。しかし、SXES と TPY はともに光子エネルギーを横軸とするので同じ軸上に描かれ直接比較することができる。SXES と TPY のそれぞれの立ち上がりの間隔がほぼバンドギャップとなる。測定から cBN のバンドギャップは 6.2 eV と得られた。これは紫外反射の測定²⁸⁾から報告されている間接バンドギャップの大きさにほぼ一致している。

また、図 3(c) はバンド計算によるエネルギー分散曲線である。伝導帯と価電子帯の端は別々に SXES と TPY の端に合わせてある。図 3 中に (c) 中の状態密度の高い点 (特に L, Γ , X 点) に点線を引いた。B1s- と N1s-SXES の特徴的な構造にも対応する点線を引き同じ名前を付けた。伝導帯については N1s-TPY の I, III, IV, V, VI, VII が、それぞれ B1s-SXES の 1, 6, 8, 12, 19, 23 にほぼ対応している。

金属やバンドギャップの狭い半導体場合、蛍光を担う緩和は主にバンド間の電子-電子散乱に起因する。しかし、cBN はバンドギャップが約 6.2 eV と大きく、バンド間の電子散乱は起こりにくいと考えられる。実際に、図 3(a)(b) をみても、低エネルギー側の尾はほとんどみられず、電子散乱がスペクトルに現れていないことが分かる。

図 3(a)(b) の TPY に話を移す。図中の数字及びアルファベットのついた縦線は、B1s-SXES と N1s-SXES の励起エネルギー依存性を測定したエネルギーを示す。図 3(a) をみると $h\nu_e = 192$ eV 付近に伝導帯の底から離れた鋭い構造 (CE) がみられる。B1s-TPY と TEY³⁴⁾ はそれぞれ伝導帯の B2p 部分状態密度と全部分状態密度を反映している。このことから分かるように、伝導帯の

成分は B2p が支配的である。Xu 等の部分状態密度の計算の結果とも合っている。

CE (Core Exciton) の構造はバンド計算には現れていない。CE は B1s \rightarrow B2p 遷移による内殻励起子によるものと考えられている。B1s から B2p への遷移は原子に局在した励起は光学的に許容な遷移として起こり伝導帯の下に内殻励起子をつくる。cBN の B1s 内殻励起子についてはあまり知られていない。CE は幅が細く他から離れていることからこれを内殻励起子だとした。これは光電子分光の実験でも報告されている³⁴⁾。結合エネルギーは大変大きく 2 eV ほどもある。

一方、N1s-TPY には B1s-TPY にみられたような鋭いピーク構造はみられない。これはバンド計算から言われているように、伝導帯の底の成分が主に B2p であることによっていると考えられる。

バンド計算の状態密度と比較すると CE の構造以外にも、計算では吸収端のところから状態密度が徐々に増えているが、測定では急峻に立ち上がっているなどの違いがある。すでに Wentzcovith 等²²⁾ はエネルギーバンド計算は空の伝導帯の状態密度をよく再現しないと指摘している。

B1s 内殻に局在していた電子が B2p に遷移を起こしたとき結晶から受けるポテンシャルは突然変わる。この際生じるエネルギー差は電子の光学的遷移と同時にフォノンとして放出される。一般に、これによって、本来の吸収線 (ゼロフォノン線) のほかに、フォノンの影響を受けたサイドバンドが高エネルギー側に現れる。サイドバンドの強度比はガウス分布に従う³⁵⁾。

図 4 は B1s-TPY の CE 近傍の拡大図である。図 4(a) 中のアルファベットは後で励起エネルギー依存性を測定したときのエネルギーを表している。CE の形状について考えるために、ガウス型関数の重ね合わせによるフィッティングを行った。その結果を図 4(b) に示す。それぞれのガウス型関数 A から E と、重ね合わせたものを実線

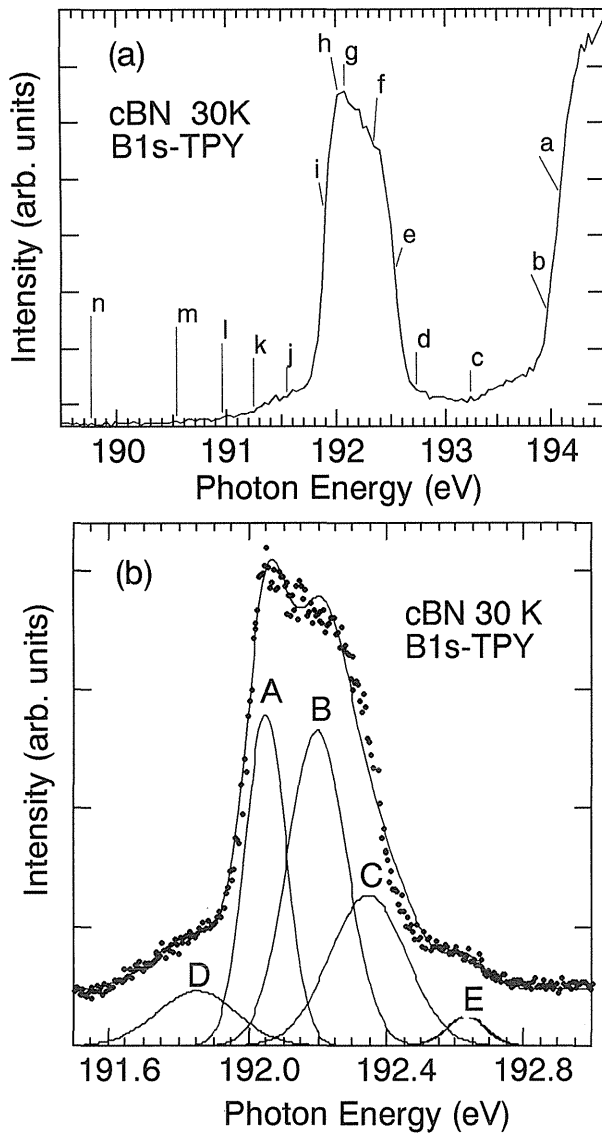


Figure 4. (a) Total photon yield (TPY) spectra of cBN in the expanded energy scale of abscissa around region of the B1s core exciton. (b) Solid curve gives the calculated spectrum using a superposition of Gaussian functions. Curves A to E are components of Gaussian functions.

で示した。内殻励起子の構造は1本のピークではなく、いくつかのピークが重なり合わさったものであることが分かる。それぞれのA, B, Cにはガウス分布に従うよう、強度比は1, S , $S^2/2$, 幅は α , $\alpha+\beta$, $\alpha+2\beta$ の関係をもたせてある。A, B, Cのピークの間隔は一定にしてある。ここで S , α , β はフィッティングパラメーターである。DとEのパラメーターは独立になっている。

A, B, Cの構造がフォノンサイドバンドの構造

である。Eの構造は測定時間が長くなっていくに従ってはっきりしてくる。この変化は測定の際に試料に強い放射光が照射され続けたためにラディエーションダメージが起きたためと考えられるが、その原因はよく分からない。Dの構造の起源についてもEの構造と同じような原因が考えられるがよく分からない。

エネルギーの小さなフォノンに関する、このような測定は高いエネルギー領域で高分解能が必要なため他に例はあまりなく研究は進んでいない。

B1s-TPYの内殻励起子構造にはフォノンサイドバンドがみられた。これは、内殻正孔ができた励起状態が緩和する際、フォノンが放出されていることを示している。このことから、cBNの場合は蛍光を担う緩和としては格子緩和を考慮することが重要であると考えられる。

図3(a)(b)のSXESからすでに分かるようにSXESは励起エネルギー依存性がある。TPYにつけられた縦線で示した励起エネルギーで測定したときのB1s-SXESのいくつかを図5に示した。各スペクトルの左側の数字(アルファベット)は図3と4(a)中のものと対応しており、励起エネルギーを表している。各スペクトルの強度は、測定時間と励起光の強度で規格化されている。伝導帯の底付近の励起エネルギー($h\nu_e=194.16$ eVの付近)を挟んでB1s内殻電子が伝導帯へ励起された場合と、伝導帯の下へ励起された場合とに分けられる。この付近でSXESの強度は極端に変化している。

以下まず、伝導帯へ励起した場合について述べ、後に伝導帯の下へ励起した場合について述べる。

cBNの軟x線共鳴ラマン散乱

内殻電子を伝導帯へ励起した場合のSXESの励起エネルギー依存性を、B1s及びN1sの両方について測定した。

測定ではB1s-SXESについては $h\nu_e=220$ eV,

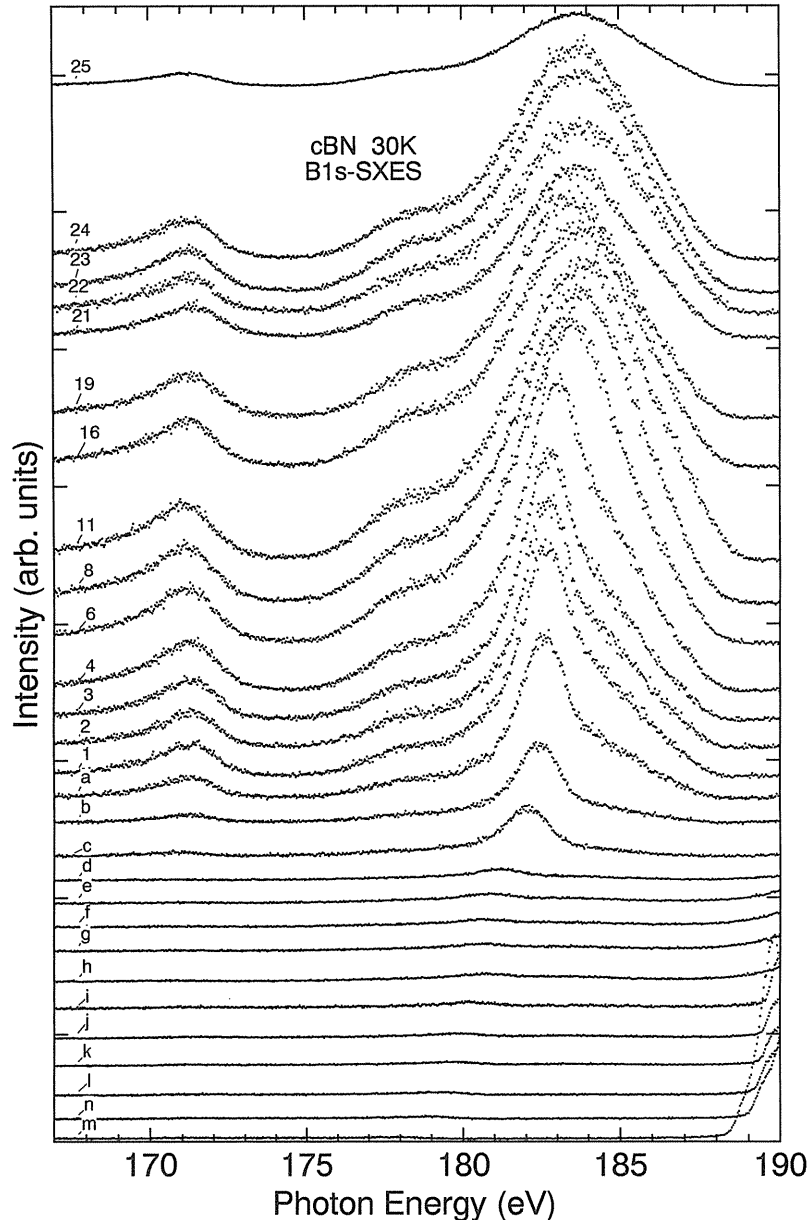


Figure 5. The B1s-SXE spectra excited by various photon energies at 30 K. The number (alphabet) indicated on the left-hand side of the each spectrum is the excitation photon energy which correspond to that in Figs. 3 and 4.

N1s-SXES については $h\nu_e=440$ eV で励起したスペクトルを共鳴などの現象を含まない蛍光成分だけのスペクトルとした。それぞれの測定スペクトルから蛍光スペクトルを差し引いたものが、**図6**と**図7**である。励起エネルギーを表す数字の隣にある括弧内の数字は蛍光スペクトルを何倍してから差し引いたかを示している²⁹⁾。この差スペクトルは SXES から非共鳴部分を引いたものであり、共鳴成分の励起エネルギー依存性を表し

ている。

図3(a)の B1s-SXES でスペクトル1は1s内殻を伝導帯の底に励起されたものであり、Cの構造が鋭く現れている。励起エネルギーが8, 17, 21, 23のときにもこの構造は強くなる。また、価電子帯下端Aは6及び10で、Bは12及び13で、励起されたときに強く現れる。一方、**図3(b)**の N1s-SXES についてみると、構造AはⅢで、BはVで、C及びDはⅣで励起されたときに強調

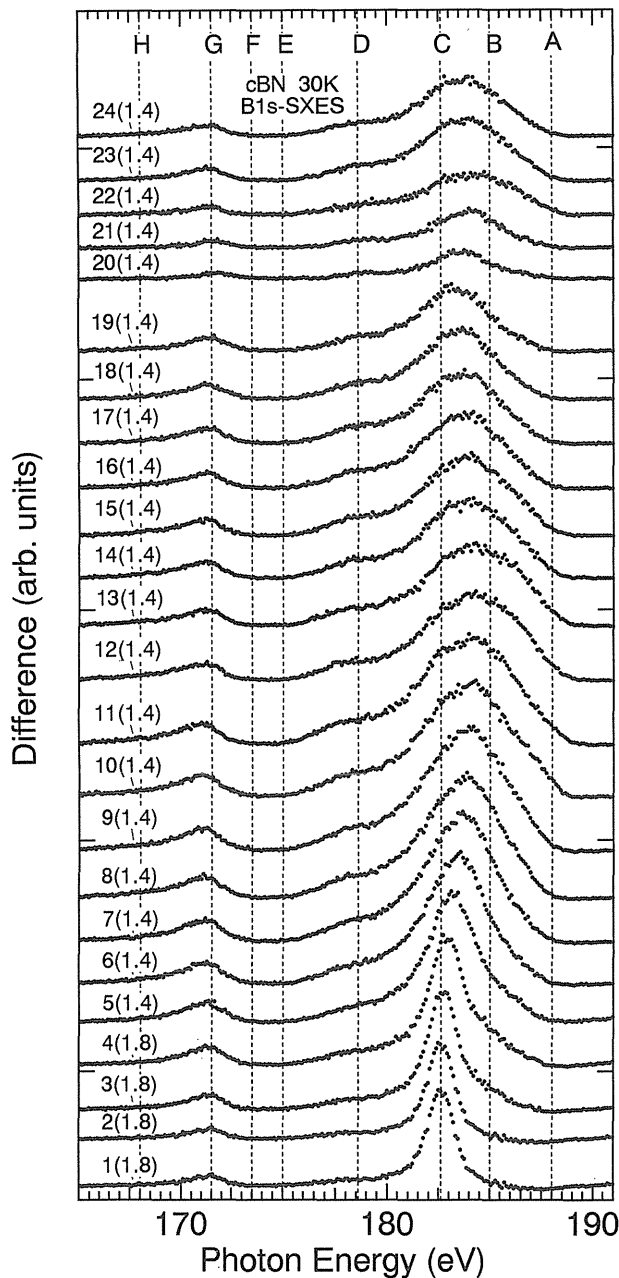


Figure 6. The B1s-SXES difference spectra were subtracted by the spectrum measured at excitation photon energy $h\nu=220.75$ eV.

されて現れる。

スペクトルの励起エネルギー依存性の起源について考えるために、図3(c)をもう一度みってみる。内殻電子を励起した様子を右向き矢印(→)で、価電子帯が内殻に遷移する様子を左向き矢印(←)で示した。また、白丸で正孔、黒丸で電子を表した。斜線になっている線は、内殻電子がどこに励起されたかを表している。幅は励起エネルギーの

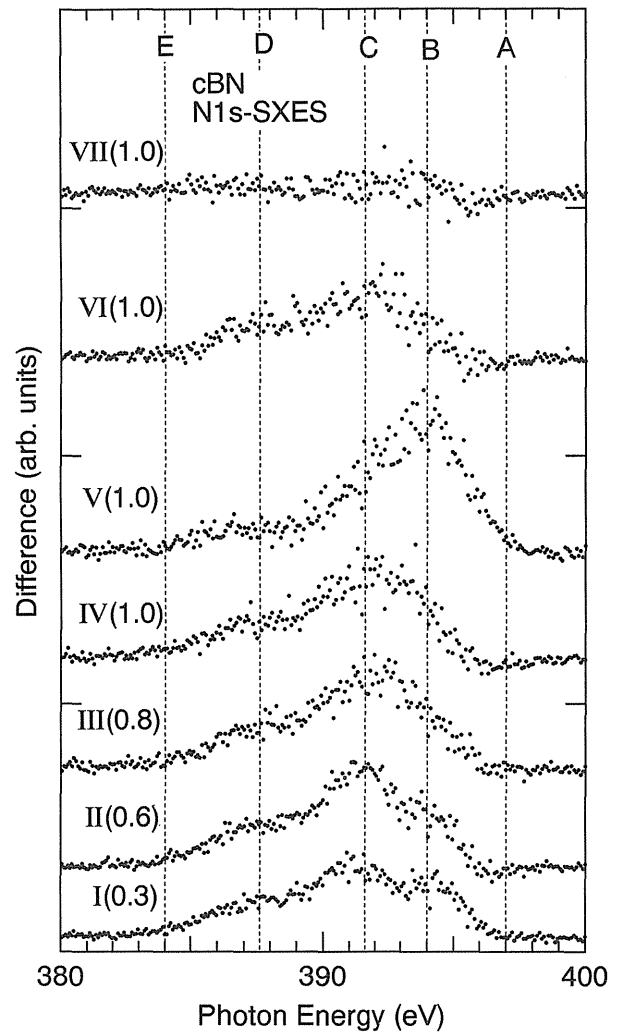


Figure 7. The N1s-SXES difference spectra were subtracted by the spectrum measured at excitation photon energy $h\nu=440.0$ eV.

不確定さの幅を表している。この幅は励起光源の分解能や内殻のライフタイムブロードニングによる。斜線が分散曲線を横切っているときは励起されたところに状態があることを示している。分散曲線の傾斜が急なところを横切っている場合は状態が少ないので発光は弱くなる。逆に、なだらかなときは状態が多いので発光が強くなる。

例えばこの図3(c)では、B1s内殻を伝導帯の底の X_{1C} 点に励起したとき、価電子帯の X_{5V} 点が遷移し強く現れていることが図3(c)中程の矢印の組によって図示されている。B1s-SXESの1はこれに対応している。B1s-SXESの12の場合は伝導帯の底の L_{1C} 点に励起したとき、価電子帯

の L_{3V} 点が強く現れている。これは図左の矢印の組で表されている。N1s-SXES の場合はもっとはっきりしている。I の X_{1C} と V の X_{3C} で励起したとき、C の X_{5V} が強く現れている。また、V の L_{1C} に励起したとき、 L_{3V} が強く現れている。B1s-SXES と N1s-SXES の結果は互いに矛盾がない。

内殻電子が励起光によって伝導帯の底付近に励起されると、伝導帯の底の成分は X 点なので励起された電子の波数ベクトル k は X 点の対称性をもつ。このとき内殻正孔に価電子帯から電子が遷移する際、価電子帯には正孔がつけられる。励起された電子の波数と正孔の波数が独立なら蛍光による発光となる。他方、この過程が1つであったとき、価電子帯の X 点の電子が遷移して発光が起こる。このとき両者の波数ベクトル k が一致しエネルギーも保存される。

このことから、内殻電子が伝導帯へ励起されたときの SXES の励起エネルギー依存性は2光子過程である共鳴ラマン散乱の過程によるものと考えられる。この過程では、入射光 $h\nu_e$ が内殻電子を伝導帯に励起するとともに、価電子帯の電子が $h\nu_{SXES}$ の光を放出して内殻正孔に遷移している。伝導帯に残った電子と価電子帯の正孔で素励起として価電子帯励起子がつくられる。

スペクトル1では鋭くみえていた X_{5V} の構造は励起エネルギーを高くしていくと、強度が少し小さくなって幅が広がっていく。さらに励起エネルギーが高くなると、再び強度が大きくなる。これは伝導帯の底への内殻電子が励起された場合は状態密度が高いので強く共鳴が起こるが、励起エネルギーが大きくなってバンド分散曲線の途中を横切るようになると共鳴が弱くなり幅が広がり、再び状態密度の高い点に励起されるようになると強度は増大するが、いくつかの点からの共鳴が混じって幅が広がると説明できる。

これまで十分に高い励起エネルギーで励起したスペクトルは蛍光スペクトルに相当すると言って

きたが実際には蛍光スペクトルでない。しかし励起エネルギーを高くして、バンドの折り返しが繰り返され全ての対称性の共鳴が平等に起こっている領域に内殻電子が励起されていれば、スペクトルは実質的に蛍光スペクトルとして扱ってもよい。

このような共鳴過程については、Ma 等^{36,37)}がダイヤモンドについて、Shin 等⁴⁾がシリコンについて報告している。しかし、化合物においては本実験が初めてである。

この共鳴現象を利用すると構成成分ごとに価電子帯と伝導帯の対称性の一致する点を決定することができる。特に化合物半導体などでバンド計算が難しくなるような場合でも、計算を殆ど利用することなしに構成成分ごとの対称性の高い点を決定できる強力な手段として利用できる。Surh 等²⁷⁾によって最近行われた GW 近似によるバンド計算と比較した。バンドギャップについては大変よくあっているが、バンド幅は広くなりすぎていることが分かった。

cBN の軟 x 線ラマン散乱

つぎに、内殻電子を伝導帯の下へ励起した場合について考える。図4(a)のTPYのアルファベットの励起エネルギーを示す。測定したB1s-SXESを図8に示した。ここで、横軸は発光エネルギーを励起エネルギーからのシフト量で書き直したのである。これはラマンシフトエネルギーになる。

内殻電子が伝導帯の底に励起された $h\nu_e = 193.87$ eV のスペクトルは先に述べたように価電子帯の X_{5V} 点が共鳴した発光したスペクトルである。吸収端以下の伝導帯の状態密度のないところの励起エネルギーでもB1s-SXESが得られている。励起エネルギーを下げていくとこの X_{5V} のピークは、幅が広くなりながら、励起エネルギーの変化分だけ低エネルギー側へシフトした。

この発光過程について考える。この発光はピー

クが X 点の形を残しながらシフトしている。よって、伝導帯の底の X 点の対称性と同じに波数が保存されていると考えられる。先に述べた伝導帯の対称性の高いところへ励起した共鳴ラマン散乱に似た過程が起こっていると考えられる。ピークがシフトしていることから、B1s-SXES で入射光によって励起された電子は伝導帯の下にできた仮想準位を中間状態として経て、素励起として X 点の価電子帯励起子を放出する通常のラマン散乱過程が起こっていることが分かる。

図 8 は横軸がラマンシフトになっているので点線で示した $h\nu_{\text{Raman}} = -11.7 \text{ eV}$ 位置でスペクトルを励起エネルギーによらず整理できていること

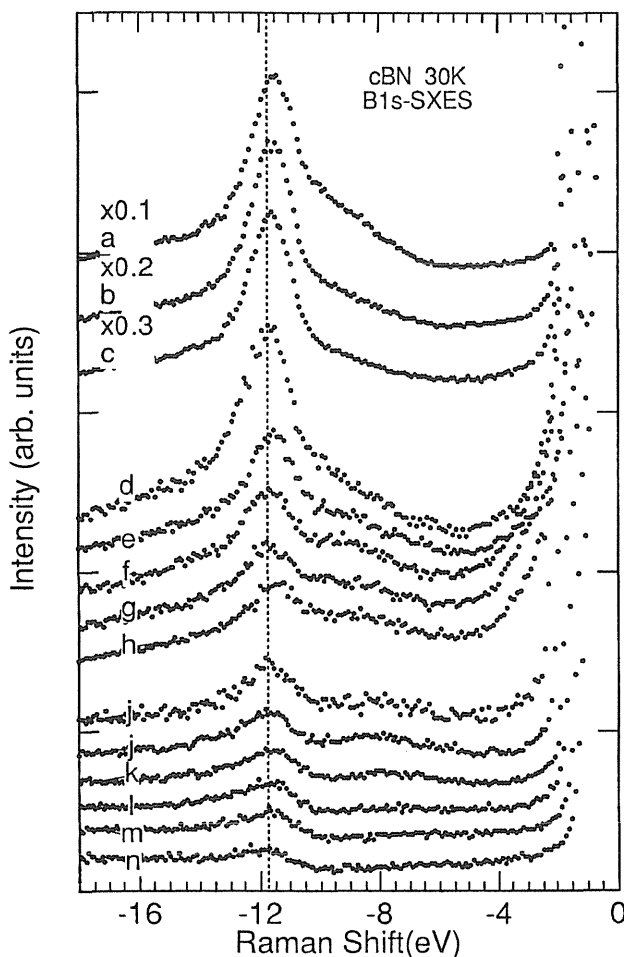


Figure 8. The B1s-SXE spectra excited by various photon energies below conduction-band. The abscissa is the Raman shift energy that is the energy shift from the excitation photon energy. The alphabet indicated on the left-hand side of the each spectrum is the excitation photon energy which correspond to that in Fig. 4.

がわかる。励起エネルギーが下がるにつれピーク強度が弱くなり幅が広くなるのは、励起された電子が伝導帯の底から離れるにつれて X 点以外の波数ベクトル k が仮想状態に混じるため波数ベクトル k の保存則が破れるためと考えられる。

N1s-SXES の伝導帯の下へ励起した場合の測定は、もともとの共鳴ラマン散乱のスペクトル強度が弱かったため事実上不可能であった。

図 9(a) ラマンスペクトルと (b) Yokohama 等³²⁾によるバンド間吸収スペクトル $\epsilon_2(\omega)$ を同じエネルギースケールで示す。図 9(b) では約 6 eV の所からスペクトルが立ち上がっているが、そこでのラマンスペクトル弱い。これに対し、図 9(a) の強い 12 eV 付近の構造は図 9(b) でも強く現れている。一般にラマン散乱と吸収スペクトルは固体内の同等の素励起を観測することが知られている。図 9 の場合もそのようになっていること

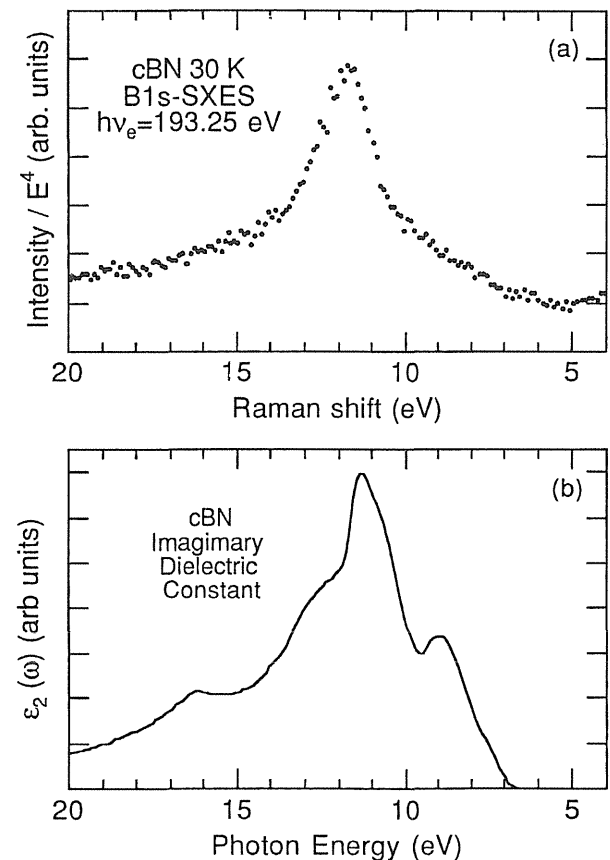


Figure 9. (a) The Raman spectra excited at $h\nu_e = 193.25 \text{ eV}$. (b) The imaginary part of dielectric constant by Yokohama *et al.*³²⁾.

が分かる。

さらに、ラマン散乱過程と内殻励起子の関係について考える。図10に内殻電子が励起子状態に励起されたときにできた正孔の崩壊過程のダイアグラムを図示した。

光電子分光の場合³⁴⁾内殻励起子を励起したとき、1s内殻正孔の崩壊は図10(b)のように主にKVV Augerによる。(Kは内殻レベル、Vは価電子帯を表す。)また、図10(c)のように直接遷移を含むような過程がおこなっている場合もある。図10(a)のように励起子状態が作られた場合は、光電子スペクトルでは(b)や(c)のプロセスを通じて共鳴がおこる。

ところが、B1s-SXESの場合、励起エネルギーを変化させても、図8のように励起子の所で顕著

な強度変化はない。内殻が励起子状態に励起されたとき、殆どは図10(e)のように直接再結合で発光するレーリー散乱になってしまう。内殻正孔が局在していることから、内殻励起子は強く局在していると考えられる。これに対し、終状態で放出される価電子帯励起子はバンドに広がっている。このため、互いに重なりが極めて小さくなりB1s-SXESでは内殻励起子に共鳴しないと考えられる。

4. おわりに

cBNについてB1s-SXESとTPY及びN1s-SXESとTPYを測定した。硼素(B)と窒素(N)それぞれの2p部分状態密度を測定した。

B1s-SXES及びN1s-SXESの励起エネルギー

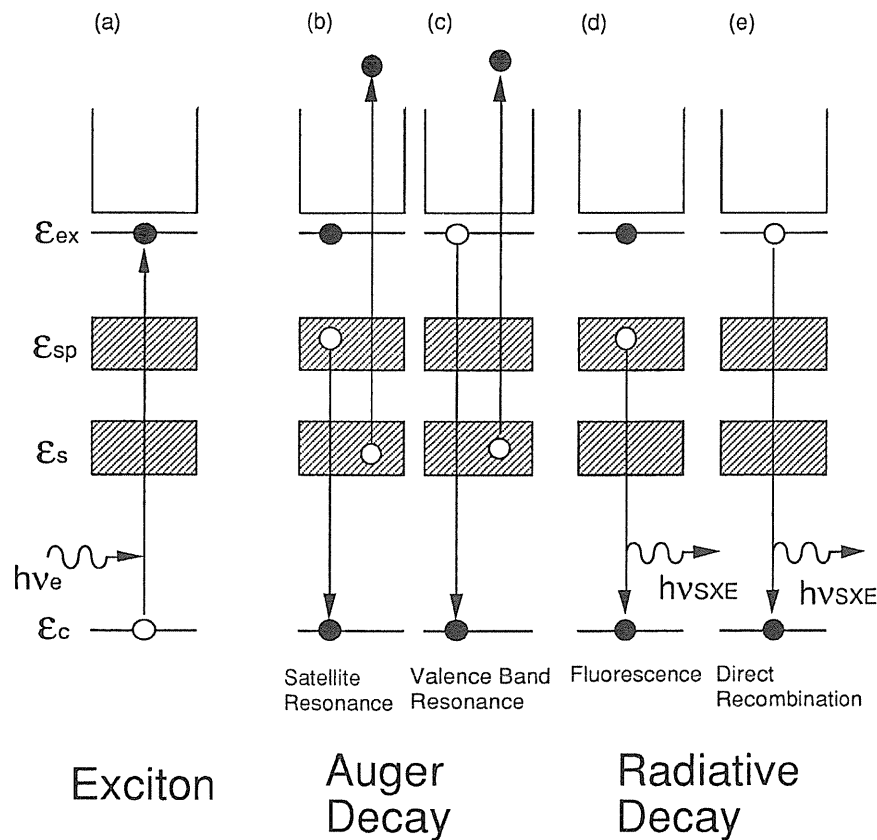


Figure 10. Schematic illustrations of the core hole decay. ϵ_{ex} : the binding energy of the B1s exciton. ϵ_{sp} , ϵ_s , ϵ_c : representative binding energies of sp band, s band and B1s level. $h\nu_e$: excitation and $h\nu_{SXE}$: soft x-ray emission. (a) The incident photon excites B1s core electron to exciton state. (b) Auger decay process by KVV Auger. (c) Auger decay process by direct transition. (d) Radiative decay by fluorescence. (e) Radiative decay by direct recombination.

依存性の測定を行った。その結果 B, N の元素別にバンド構造に共鳴する、共鳴ラマン散乱が観測された。

励起エネルギーが内殻吸収端より低いとき、B1s-SXES において中間状態として仮想状態を経る通常のラマン散乱が起こっていることが明らかになった。内殻励起子と価電子帯励起子の間の相互作用を考えることは、ラマン散乱過程を考える上において重要な役割な問題と思われる。

B1s-TPY には鋭く内殻励起子が現れ、さらにフォノンサイドバンドも観測された。蛍光がラマン散乱に変わっていく過程において、フォノンがなんらかの重要な役割を担っていると考えているが詳しいことはよく分からない。

本研究ではスペクトルの定性的解釈に主眼をおいた。より高分解能の実験を行い詳細な研究を進める必要がある。まだ、実験も進んでいない分野ではあるが、理論的研究が進むことも大いに望まれる。

謝辞

本稿は著者が博士課程在学中に行った研究をもとにしています³⁸⁾。その間、大変多くの方にお世話になりました。

指導教官である東京大学物性研究所の辛埴助教には、始終変わらぬご指導ご鞭撻をいただきました。藤沢正美助手、手塚泰久助手には発光分光器の製作にあたって御指導をいただきました。

共同利用実験において高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の柳下明助教授をはじめ多くスタッフの方々に御協力をいただきました。科学技術庁無機材料研究所の江良皓、三島修両氏には cBN の試料を提供していただきました。東京大学工学部物理工学科の花村榮一教授、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設的那須奎一郎教授には実験データの解釈にあたり非常に有益な御教示をいただきました。深く感謝いたします。

なお本研究は文部省科学研究費から研究助成を

受けました。

文献

- 1) D. T. Tomboulia: *Encyclopedia of physics, Vol. 30 X-rays*, Edited by S. Flugge, Springer-Verlag (1957).
- 2) A. Meisel, G. Leonhardt and R. Szargan: *Chemical Physics 37, X-ray spectra and chemical binding*, Springer-Verlag (1989).
- 3) *New Directions in Research with Third Generation Soft X-ray Synchrotron Radiation Sources*, Edited by A. S. Schlachter and F. J. Wuilleumier: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994). 特に軟 x 発光実験については, J. Nordgren, p. 189, D. L. Ederer, K. E. Miyano, W. L. O'Brien, T. A. Callcott, Q-Y. Dong, J. Jia, D. R. Mueller, J-E. Rubensson, R. C. C. Perera, and R. Shuker, p. 281.
- 4) 辛埴: 放射光 8, 18 (1995).
- 5) Hufner: *Photoelectron Spectroscopy, Springer-Verlag* (1989).
- 6) M. Cardona and L. Ley: *Photoemission in Solids I, II*, Springer-Verlag (1978).
- 7) M. O. Krause: *J. Phys. Chem. Data*, 8, 307 (1975).
- 8) ラウドン: 光の量子論, 内田老鶴圃 (1973).
- 9) 水島三一郎, 島田武彦: 赤外吸収とラマン散乱, 共立出版 (1958).
- 10) 科学技術庁無機材料研究所, 研究報告第27号窒化ほう素に関する研究 (1981).
- 11) 三島 修, 江良 皓: 化学と工業 42, 123 (1989).
- 12) 江良 皓: セラミックス 24, 544 (1989).
- 13) S. Shin, A. Agui, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii and H. Hirata: *Rev. Sci. Instrum.* 66, 1584 (1995).
- 14) D. R. Wiff and J. Keown: *J. Chem. Phys.* 47, 3113 (1967).
- 15) J. C. Phillips: *J. Chem. Phys.* 48, 5740 (1968).
- 16) L. A. Hemstreet, Jr. and C. Y. Fong: *Phys. Rev.* B6, 1464 (1972).
- 17) A. Zunger and Freeman: *Phys. Rev.* B15, 2030 (1978).
- 18) H-C. Hwang and J. Henkel: *Phys. Rev.* B17, 4100 (1978).
- 19) Y. F. Tsay, A. Vaidyanathan and S. Snitra: *Phys. Rev.* B19, 5422 (1979).
- 20) R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti and P. Dellarole: *Phys. Rev.* B24, 4170 (1981).
- 21) C. Prasad and J. D. Dubey: *shys. stat. sol. (b)* 125, 629 (1984).
- 22) R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Choen: *Phys. Rev.* B34, 1071 (1986).
- 23) K. T. Park, K. Terakura and N. Hamaada: *J. Phys.* C20, 1241 (1987).
- 24) E. K. Takahashi, A. T. Lino, A. C. Ferraz and J. R. Leite: *Phys. Rev.* B41, 1691 (1990).
- 25) Y-N. Xu and W. Y. Ching: *Phys. Rev.* B44, 7787 (1991).

- 26) K. Kikuchi, T. Uda, A. Sakuma, M. Hirao and Y. Murayama: Solid State Commun. **81**, 653 (1992).
- 27) M. P. Surh, S. G. Louie and M. L. Choen: Phys. Rev. **B43**, 9126 (1991).
- 28) V. A. Fomichev and M. A. Rumsh: J. Phys. Chem. Solids **29**, 1015 (1968).
- 29) R. M. Chrenko: Solid State Commun. **14**, 511 (1974).
- 30) N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, M. Fujisawa and T. Hattori: Phys. Rev. **B40**, 12028 (1989).
- 31) A. Chayahara, Y. Yokoyama, T. Imura, Y. Osaka and M. Fujisawa: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 440 (1988).
- 32) H. Yokoyama, M. Okamoto, T. Hamada, T. Imura, Y. Osaka, A. Chayahara and M. Fujisawa: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 555 (1989).
- 33) A. Onodera, M. Nakatani, M. Kobayashi, Y. Nisida and O. Mishima: Phys. Rev. **B48**, 2777 (1993).
- 34) S. Shin, A. Agui, M. Fujisawa, T. Ishii, Y. Minagawa, Y. Suda, A. Ebina, O. Mishima and K. Era: Phys. Rev. **B52**, 11853 (1995).
- 35) 豊沢 豊: 物性II, 岩波書店, 293 (1963).
- 36) Y. Ma, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Guo, J. Nordgren, P. D. Johnson, J-E. Rubensson, T. Boske, W. Eberhardt and S. D. Keven: Phys. Rev. Lett. **69**, 2598 (1992).
- 37) P. D. Jonson and Y. Ma: Phys. Rev. **B49**, 5024 (1994).
- 38) 安居院あかね: 博士論文(東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 (1996)), cBNの発光実験については, A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, O. Mishima, K. Era, E. Shigemasa and A. Yagishita: J. Electr. Spectr and Related Phenom **79**, 191 (1996), または Phys. Rev. B に投稿中.

きいワード

ラマン散乱と吸収

一般にラマン散乱といえば、可視光領域でレーザー光を物質に照射したときに放出される散乱光を観測して物質内の振動や回転の様子を調べる方法である。しかし、「入射光と物質とのエネルギーのやり取りによって入射光と異なったエネルギーの光が放出される現象」という意味では、もっと幅広いものである。入射光のエネルギーが大きく電子状態が刺激されれば、(軟) X線領域でもラマン効果は現れる。

ラマン散乱は始状態が入射光子を吸収し仮想状態に励起されたとき散乱光を放出して直ちに終状態に移ることによって起こる。仮想状態が実際の電子準位に相当すれば共鳴ラマン散乱になる。

吸収は一次光学過程であり、電気双極子モーメントの変化が伴う。ラマン散乱は二次光学過程で、分極率の変化が伴う。それぞれのスペクトルは物質内の同等の素励起を観測し、その情報は相補的になっている。