

シンクロトロン軌道放射光を用いたガラスの キャラクタリゼーション (その2) 紫外光電子分光

東京工業大学工学部 粟津 浩一

東京工業大学工業材料研究所 川副 博司

Characterization of glasses with synchrotron orbital radiation (part 2) Ultraviolet photoelectron spectroscopy

Koichi Awazu and Hiroshi Kawazoe
Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

今回はシンクロトロン軌道放射光 (SOR) を用いた紫外光電子分光 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; UPS) の応用について述べる (以後 SORUPS と呼ぶことにする)。一般的な光電子分光や UPS の解説は最小限にし、光源としてシンクロトロン軌道放射光 (SOR) を使う意義を述べた後、アモルファス材料への適用を含む 2, 3 の例を示していくことにする。

2. 紫外光電子分光

2.1 基礎原理

原子に X 線や短波長の紫外光などを照射すると光電効果、すなわち軌道電子が原子核の束縛を離れて放出される現象が起こる。放出された電子を光電子と呼びそのエネルギーを E_k 、結合エネルギーを E_b 、入射光エネルギーを $h\nu$ とすると $E_b = h\nu - E_k$ の関係式が成立し、結合エネルギー (E_b) の値やそのシフト (chemical shift) から原子の結合状態がわかるので化学分析に利用できる。これを総じて光電子分光 (Photoelectron Spectroscopy; PES) と呼んでいる。励起光として X 線を

用いたものを XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、真空紫外線を用いたものを VUV-PES (Vacuum Ultraviolet photoelectron Spectroscopy) または単に UPS と呼ぶ。XPS に用いる X 線源としては Al $K\alpha$ 線 (1486 eV) や Mg $K\alpha$ 線 (1254 eV) を用いる場合が多く、また UPS では希ガス放電を用い、代表的なものとして HeI (21.2 eV)、HeII (40.80 eV)、NeI (16.85 eV) といった輝線を照射する。従って XPS の場合価電子帯から内殻電子までの励起が可能である反面、UPS では価電子帯の励起のみ可能となる。さらに表現を正確にすると XPS で得られる価電子帯のスペクトルと UPS で得られるそれとは異なった情報である。Fig. 1 にこの事情の模式図を示す。XPS の場合励起エネルギーが高いので終状態は真空順位を越え自由電子的になっていると考えることができ、価電子帯のスペクトルの形は始状態の DOS (Density of States) を直接反映していると考えてよい。ところが UPS の場合は終状態の影響を受ける場合があるのでスペクトルの形は始状態と終状態のいわば "Joint Density of States" に対応するものとなる。これだけから判断

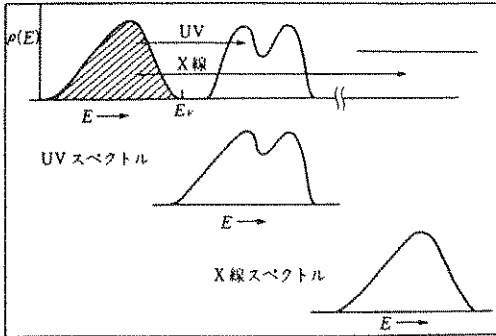


Fig. 1 The model for band structure represented the relationship between UPS and XPS spectrum.

すると価電子帯のスペクトルを得る場合も XPS を使ったほうが望ましいようにも見受けられるが実際には XPS でそれを行うのには困難がある。価電子帯の幅は高々数 eV から数十 eV なので 1000 eV 以上ものエネルギー移動を伴う XPS ではその区別が困難であるため後で例を示す (Fig. 11)。

さて光源を SOR にした SORUPS と希ガスの輝線を用いた UPS の違いを説明しよう。まず第一に前号で述べたとおり SOR 光は連続光源であるので、入射光のエネルギーを連続的に変えたスペクトルを得ることができる。次に希ガスの輝線を用いた UPS 法の場合の放電ガスによる試料の汚染や真空度の低下は時として命取りとなる。というのは UPS の場合、光電子の運動エネルギーは、0 から数 10 eV であり、このエネルギー領域の電子の平均自由行程は高々 1 nm である。従って表面が汚染されると汚れた表面の情報のみを検出してしまうことになる。そして光源の強度も SOR 光の方がはるかに強いので測定時間が短縮できる。これは表面の汚染を防ぐという目的から考えてもたいへん有利といえる。というのは 10^{-10} Torr の超高真空下でも時として表面が侵されて測定ができなくなる金属サンプルの場合測定時間の短縮は大きな鍵であるといえよう。

2.2 エネルギー可変スペクトル

UPS スペクトルは光源のエネルギーに依存しスペクトルの形を変える。これは終状態が光イオン化断面積の影響を強く受ける為である。従って

光源のエネルギー依存スペクトルと光イオン化断面積を比較検討することで価電子帯の帰属ができる。そして光源のエネルギーを変えるという測定法は SORUPS のみで可能である事は言うまでもない。

3. 測定

3.1 価電子帯の角度分解スペクトル¹⁾

価電子帯の角度分解スペクトルを ARUPS (Angle Resolved UPS) と呼ぶ。角度分解型光電子スペクトルの測定配置を Fig. 2 のように定めると $K_f = (2^5 m E_k h^{-4})^{1/2} \sin \theta$ という関係が成り立つ。ここで K_f は光電子の運動量を表わす。光電子励起過程が直接遷移であれば電子の始状態の運動量 k_i は逆格子ベクトルを G として $k_f = k_i + G$ の関係にある。従って θ を変えながら E_k を測定すれば E-k 図を得ることができる。

3.2 偏光 UPS

偏光 UPS は稀ガスの輝線を利用した一般の UPS でも得られない事はない。K. Jacobi らは、HeI 共鳴偏光線をガラス表面で Au でコートした 3 回反射型偏光器を通す事で得ている²⁾。しかし SOR 光の場合、このような事をしなくとも既に 100% 偏光した光源であるので、その特徴が生かせる好例といえる。

今、入射面に対して垂直方向の偏光を s-偏光、面内の偏光を p-偏光とする。従って p-偏光の場合、試料表面に垂直に入射する光以外は試料表面に対して垂直、平行、両方の成分ベクトルを持つ

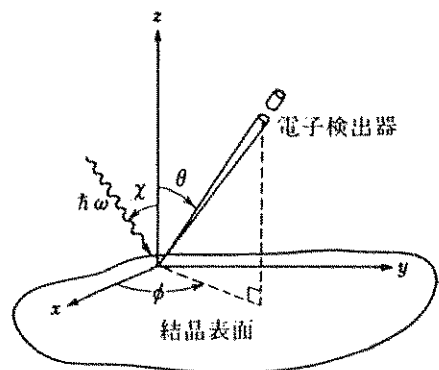


Fig. 2 The principle for the angle resolved UPS system

のに対し、s-偏光の場合は平行成分しか持たない事になる。つまりs-偏光の入射によって入射面から非対称の軌道からのみ光電子の放出がおこる事になる。以上の原理を利用する事で清浄表面に吸着した分子のモデル化や触媒の研究、例えばPd(100)面上に吸着させたベンゼンの状態の解析等が可能となる³⁾。

3.3 装置

我々が使用したSORUPSは分子科学研究所UVSOR, BL-8 B 2, 固体紫外光電子分光測定装置であり、これは前号で紹介したBL-1 B瀬谷波同型分光器の一つ“上流”に設置されている(SORではよくビームの流れに例えて上流, 下流という呼び方をする)。Fig.3にその概略図を示す。ストレージリング(1)から放出された光は、平面回折格子(2)、反射鏡(3)を経て所望するエネルギーの光に分光され、測定チャンパー(5)へ導入され、試料(8)に入射される。放出された光電子は同心円球型エネルギー分析器(4)にはいり、各運動エネルギーによってカウントされスペクトルとなる。試料ははじめpre-chamber(6)内にセットし、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、ゲッターポンプ、イオンポンプの順に作動させ 10^{-9} Torrの真空度迄もっていった。結晶の清浄表面を得たい場合は予めサンプルに両面テープを貼っておき、超高真空中でマニピュレーターを用いてそれを剥すことで得た。サンプルは輸送棒(7)にてメインチャンバー(5)中に導入し、サンプルホルダー(8)にとりつける。従ってこの装置の場合、サンプル交換の際にもメインチャンバーを開扉しないですむので、常に湯

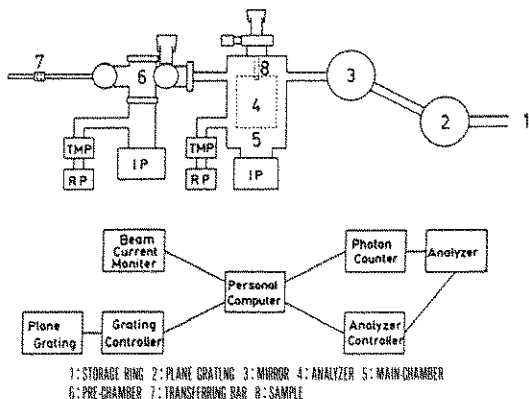


Fig. 3 The UPS system constructed in UVSOR.

れた状態にあり理想的といえよう。またこのシステムはタングステンバスケットを用いた蒸着、ダイヤモンドを用いた清浄表面作成システムもついている。

4. 実例編

SORUPSを用いたセラミックスのキャラクターゼーションの例として、我々と分子科学研究所、長岡技術科学大学が共同で行った In_2Se_3 の価電子帯構造に関する研究⁴⁾と分子科学研究所、東北大学が共同で行った高温超電導酸化物についての研究成果⁵⁾を以下に紹介する。

4.1 In_2Se_3 の価電子帯構造

アモルファスカルコゲナイド系半導体はかつて太陽電池への応用が考えられ多くの研究がなされたが、ドーピングや価電子制御が不成功に終わっている。その理由は恐らくその構造柔軟性、つまり添加した不純物が要求する原子価を満足するように構造変化をおこしてしまう事、第二にアモルファス中に多く存在する不完全構造(例えばタングリングボンド、チャージドディフェクト)によって、不純物が導入した電子や正孔が捕獲されてしまう為であろう。従って通常そのフェルミレベルはバンドギャップの中央に固定されたままにな

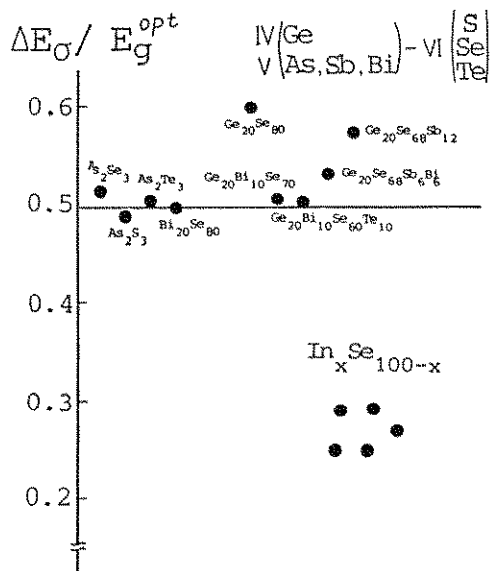


Fig. 4 The ratio between E_g^{opt} and E_v for many kinds of chalcogenide glasses.

っている。Fig.4は各種アモルファスカルコゲナイド系半導体の光学的エネルギーギャップ (E_g^{opt}) と電気伝導の活性化エネルギー (E_a) の関係を示している。 In_xSe_{100-x} 以外の物質で $E_a = 1/2 E_g^{opt}$ が成立しているのがわかる。すなわち真性半導体的挙動が示している。

ところが一見してわかる通り In_xSe_{100-x} においては、 $E_a = 1/2 E_g^{opt}$ の関係は成立しておらず、電子構造は他のアモルファスカルコゲナイド系半導体とは異なっている。結晶構造からみても In_2Se_3 は rigid であり、ということは逆にドーピングの可能性をもっている。その電子構造を調べてみる必要がある。

a- In_2Se_3 は先に紹介した分子科学研究所 SORUPS のプレチャンパー中で蒸着法により作成し UPS の測定を行った。 Fig.5 に UPS スペクトルの紫外光エネルギー依存性を示した。 エネルギーを変えるとスペクトルの形が変わるのは先に述べた通り終状態がイオン化断面積の影響を受ける為である。 4 eV 付近のピーク強度は (以後、ピーク II' とする) 入射エネルギー 30 → 50 eV まで単調に減少し 50 → 59 eV においては変化が見られないことがわかる。 Fig.7 は Yeh and Lindau により報告されている光イオン化断面積のエネルギー依存性である⁷⁾。 Se-4p のそれに注目して頂きたい。 30 → 50 eV まで単調に減少し 50 → 59 eV においては一定となっており先の UPS スペクト

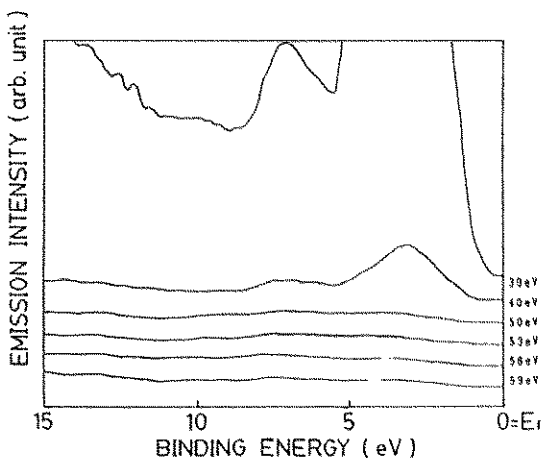


Fig. 5 Photo emission spectra of a- In_2Se_3 film excited with various energies.

ルの 4 eV 付近のピークの挙動とよくにている。従って価電子帯のトップ (ピーク II') は Se-4p であることがわかった。

Fig.5 ではチャートがスケールアウトしており全体像が掴みにくいので各スペクトルを適宜拡大、縮小して見やすくしたのが Fig.7 の UPS 相対強度の紫外光エネルギー依存性である。 7 eV 付近のピーク (以後、ピーク II とする) とピーク II' は紫外光のエネルギー 30 から 50 eV までは II' が強く II の方が弱い。 50 eV よりも大きくなると両者の相対強度は同程度となっている。再び Fig.6 を参考に比較検討するとピーク II は Se-4p 軌

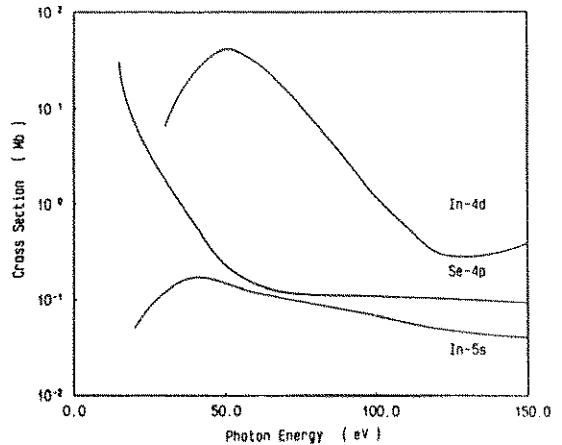


Fig. 6 The cross section for photo-ionization.

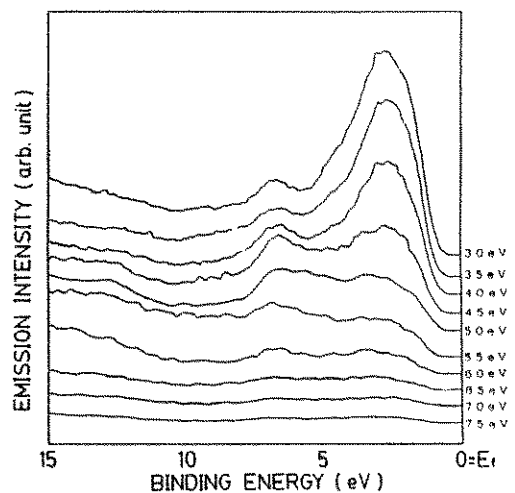


Fig. 7 The relative intensities of photo emission spectra of a- In_2Se_3 film excited with various energies.

道と In-5s 軌道がほぼ半分ずつ寄与している
と考えることで説明がつく。

以上の実験事実を更に裏付ける為結晶 In_2Se_3
についてエネルギーバンド計算を行い、軌道成分
の帰属を行った (Fig.8)。価電子帯の上部はその大
部分が Se-4p に帰属されており、また、それより
深いところ (II) は Se-4p 軌道と In-5s 軌道がほ
ぼ半分ずつ寄与しているのがわかり、実験事実と
矛盾しない。

Fig.9 は $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 単結晶 (0001) 面の ARUPS
スペクトルである。光電子放出角が大きくなるに
つれ 6 eV 付近のピークは高結合エネルギー側
へ、10 eV 付近のピークは低結合エネルギー側へ
それぞれシフトしているのがわかる。このスペク
トルの場合光電子放出角が大きくなる事は第一
Brillouin Zone において Γ 点から M 点へ測定点
が移動している事になる。Fig.10 は $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 対
する E-k 図である。シャドウの部分にバンドギャ
ップに相当しその下 -9 から -16 eV が価電子帯
となる。 Γ 点から M 点に向かって価電子の帯幅が
狭くなる傾向は ARUPS スペクトルの結果とよ
く一致していると言える。

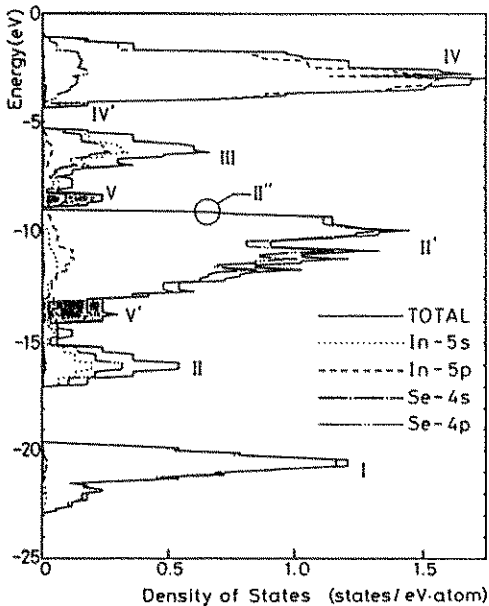


Fig. 8 Calculated density of states (DOS) at the center of 1st Brillouin zone (Γ) for $c\text{-In}_2\text{Se}_3$ including only tetrahedrally coordinated In atoms.

最後に比較の為、XPS を用いて測定したワイド
スキャンスペクトルを Fig.11 に示す。SORUPS
の方が価電子帯のスペクトルがわかり易いと先に
述べたが、実際 XPS で得られた価電子帯に相当
する部分 (結合エネルギー+数 eV) から価電子帯
の構造を知るのほとんど不可能であるのがわか
らう。

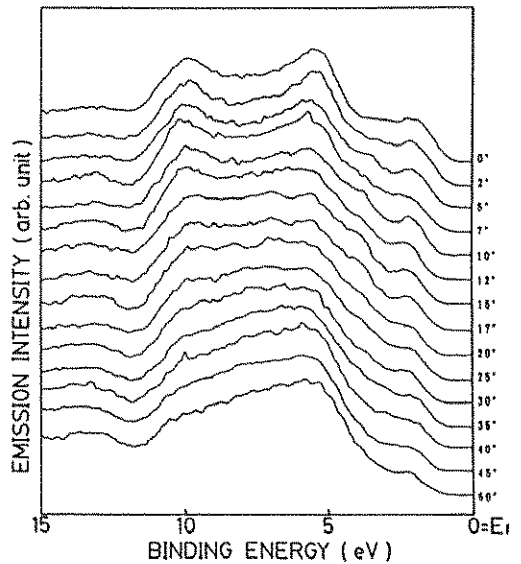


Fig. 9 ARUPS spectrum

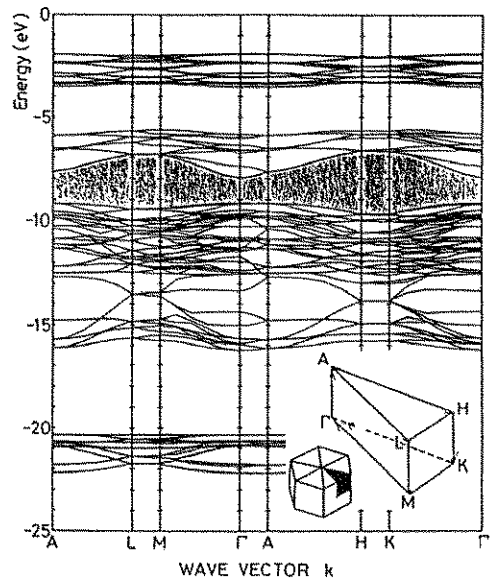


Fig. 10 Energy band structure of $c\text{-In}_2\text{Se}_3$ in which all indium atoms are assumed to be tetrahedrally coordinated.

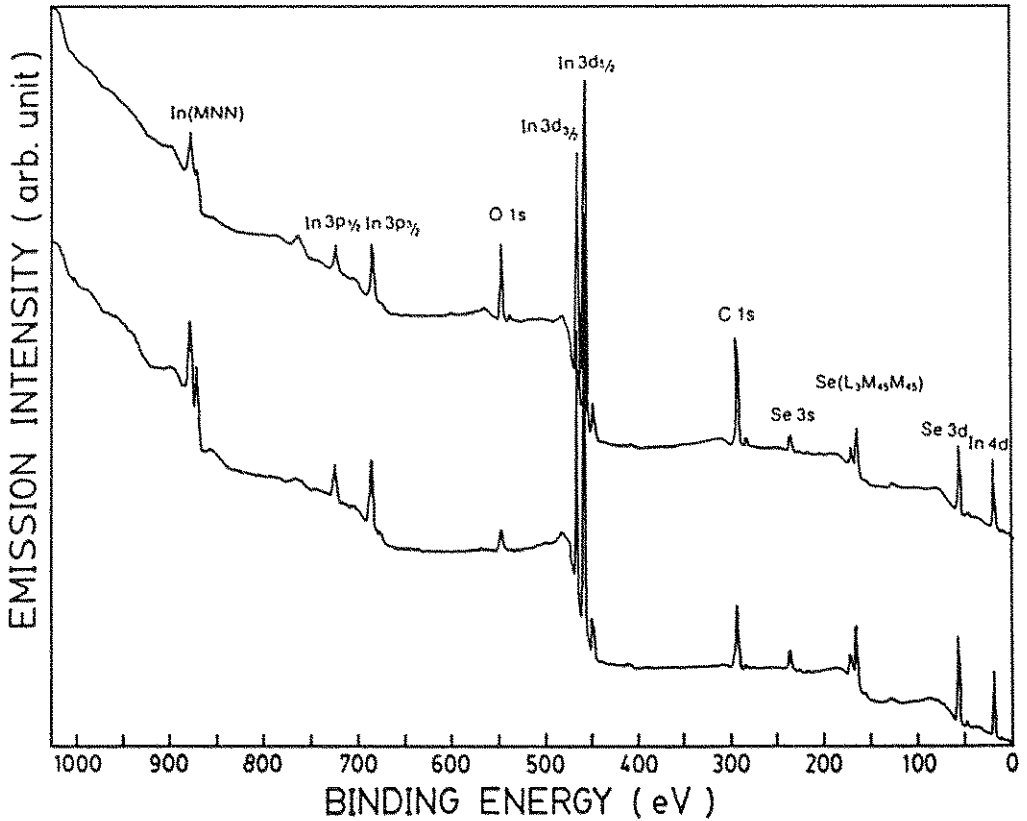


Fig. 11 XPS spectrum for a- In_2Se_3 (upper: $\sigma_{\text{RT}} = 10^{-10} \text{Scm}^{-1}$, lower: $\sigma_{\text{RT}} = 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$)

4.2 高温超伝導体の価電子構造

高温超伝導体の超伝導発現機構を調べようとした研究においてもUPSは重要な役割を演じたといえよう。Fig.11は $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ 単結晶のUPSスペクトルである。A-Fは価電子スペクトルで主としてCu 3dとO 2pにより構成されている^{8)~10)}。HとIは各々O 2s, Sr 4pを表わす。GはCuのMVVオージェ過程(すなわちエレクトロンが二つはずれた)から考えていわゆるtwo-hole bound stateである。さてここでDとFとGは74 eV励起によってシグナルの共鳴増大が見られる。74 eVはちょうどCu 3d軌道に関連したものであることからこれらのシグナルはCu 3dである事がわかった。

つぎに、フェルミレベル近傍のA, Bのピークについてもエネルギー依存性を調べたのがFig. 13である。O 2sに相当するエネルギー(Fig.12, Hバンド)である18 eVにおいて共鳴がおきてA

バンドの増大がおきていることがわかる。一方Cu 3dに相当するエネルギー(Fig.12)で励起してもA, Bバンド共なら共鳴を示さない。従ってフェルミレベル近傍はCu 3d的でなくO 2pであることがわかった。このことは透過電子線エネルギー損失分光(EELS)の結果と矛盾ない¹¹⁾。

Fig.14は励起エネルギー18 eVで測定したARUPSである。0°の時 Γ 点、20°の時がX点に相当する。そして Γ 点からX点に向かうようにサンプルを回転していくとピークAはフェルミエネルギーに交差するのがわかる。このことからフェルミ液体状態の存在と拡張ハバードモデルの妥当性が示されたといえる(ハバードモデルとは σ_{sp}^* (Cu 3d-O 2p)バンドが上部ハバードバンド(UHB)と下部ハバードバンド(LHB)に分裂した状態を示すが、Cu 3dとO 2pの混成の度合と軌道エネルギーの相対的關係より拡張ハバードモデル、すなわちUHBとLHBの間にO 2pの性

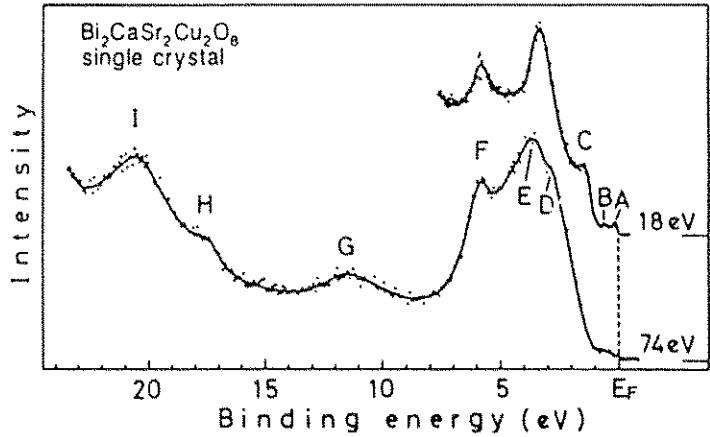


Fig. 12 Photoemission spectra of single-crystal Bi₂CaSr₂Cu₂O₈ measured at $h\nu=18$ and 74eV in normal-emission arrangement.

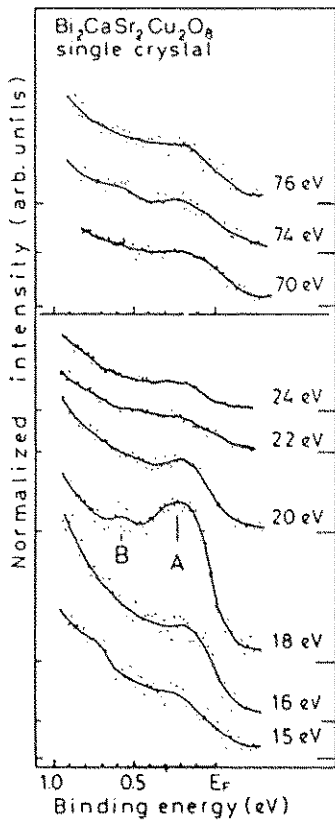


Fig. 13 Photoemission spectra of single-crystal Bi₂CaSr₂Cu₂O₈ in the vicinity of the Fermi level measured with photon energies near the O 2s (lower) and Cu 3p (upper) core thresholds in the normal emission arrangement. The photon energy used is indicated on each spectrum. The intensity of photoemission is normalized to the incident-photon flux, independently for the O2s and Cu3p regions.

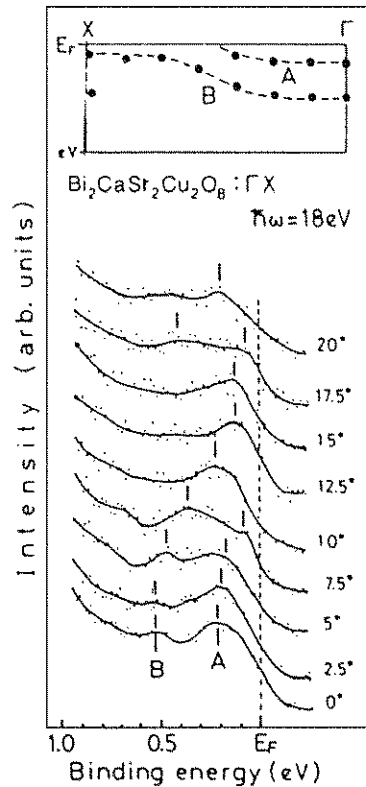


Fig. 14 Angle-resolved photoemission spectra of single-crystal Bi₂CaSr₂Cu₂O₈ measured in the high-symmetry direction Γ X for $h\nu=18$ eV. Inset: band structure determined from angle-resolved photoemission.

格をもつレベルの可能性も提案されていた)。

5. 最後に

本解説文では対象をセラミックスに限定して研究例を紹介した。セラミックスを対象としている以上データはあまりきれいではない。極表面やガスを扱えばきれいなデータが得られ、きれいなデータの方がより精密な議論が可能となる。このような例は参考文献1に詳しい。

参考文献

- 1) 日本化学会編, 電子分光, 化学総説, No.16, 1977, p.116
- 2) K. Jacobi, P. Geng and W. Ranke, J. Phys., E11, 982 (1978)
- 3) P. Hofman, K. Horn and A. M. Bradshaw, "Electron Spectroscopy of Surfaces", Electron Spectroscopy, Theory, Technique and Application Vol. 4, ed. by C. R. Brundle, A. D. Baker, Academic Press, p. 187 (1981)
- 4) 金子修一, 平成元年度, 東京工業大学修士論文
- 5) Y. Watanabe, S. Kaneko, H. Kawazoe and M. Yamane, Phys. Rev. B40, 3133 (1989)
- 6) T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, M. Sato and H. Inokuchi, Nature, 334, 25, 691 (1988)
- 7) J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables 32, 1 (1985)
- 8) M. Hybertsen and N. Mattheiss, Phys. Rev. Lett., 60, 1661 (1988)
- 9) H. Krakauer and W. Pickett, Phys. Rev. Lett., 60, 1665 (1988)
- 10) S. Massidda, J. Yu and A. Freeman, J. Physica C52, 251 (1988)
- 11) N. Nucker, J. Fink, J. Juggle, P. Durham and W. Termmerman, Phys. Rev. B37, 5158 (1988)

〔筆者紹介〕



粟津 浩一 (あわづ こういち)
昭和61年 慶應義塾大学理工学部
部応用化学科卒業
昭和63年 東京工業大学理工学
研究科修士課程修了
(無機材料工学専攻)
現 在 同大学院博士後期課
程在学中

〔筆者紹介〕



川副 博司 (かわぞえ ひろし)
昭和41年 東京都立大学工業化
学科卒業, 同年同助手
昭和59年 東京工業大学無機材
科工学科助教授
平成2年 東京工業大学工業材
料研究所教授
昭和57年 窯業協会学術賞受賞,
工学博士

Abstract

As the application of synchrotron orbital radiation (SOR) for the ceramics materials, we introduced ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), namely SORUPS. Besides the strong intensities and polarization of the light source with SOR, various excitation energies can be chosen. Using this property, we can attributed a peak in UPS spectrum as a orbital of an element by comparing with the date of ionization cross section. In this paper, we introduced the good application for some ceramics with SORUPS.