講座

シンクロトロン放射分光學

第2講 固体分光実験

福 谷 博 仁

筑波大学物理学系 茨城県新治郡桜村 (〒305)

(1986年2月10日受理)

Synchrotron Radiation Spectroscopy

II. Vacuum Ultraviolet Solid State Spectroscopy

Hirohito FUKUTANI

Institute of Physics, University of Tsukuba, Sakura-mura, Ibaraki 305

(Received February 10, 1986)

1. 緒 言

光を固体試料に入射させると、反射又は透過するが、反射率、透過率は100%ではない。又光の波長が充分短かいと、光電子が放出される。これらの事実は電磁波である光が固体と相互作用することを示す。その結果、光の側から見れば、光の電磁エネルギーの一部が固体に吸収され、反射波、透過波の振巾、位相が変化する。固体の側では、吸収したエネルギーにより固体内部に変化が生じる。或いは光電子を放出する。従って反射、透過、光電子放出等を通して、固体内部での変化、即ち固体内部の様子を知ることができる。固体分光実験の目的は、光との相互作用を通じて、固体内部の様子を探ることである。

固体は周期的に配列した原子の集合体である。原子は原子核と電子から成る。光は両方と相互作用するが、この講座で主として扱う波長が約2 Åから2000 Åまでの真空紫外領域では、対象とするのは専ら電子である。孤立した原子に束縛された電子のエネルギー準位は離散的であるが、固体内電子のエネルギー準位は連続的となり、これをエネルギー帯という。

本講では、真空紫外光領域での反射、透過、光電子放出等の固体分光実験から、固体内電子のエネルギー帯についてどのような情報が得られるか、例を示して説明したい。真空紫外固体分光実験は、現在ではシンクロトロン放射光（以下SRと略記する）を用いて行なわれるのが一般的である。SRは既に説明されたように¹⁾、連続スペクトル光、高輝度、直線偏光性等、他の光源にない特色を持ち、これらの特色を充分に利用した研究が盛んに行なわれ、新しい知見が得られつつある^{2,3)}。

2. 固体の光学的性

この項では、固体分光の理解に必要な、固体の光学的性質についての説明をする⁴⁾。

2.1 複素屈折率、複素誘電率

電磁波は、次のMaxwellの式で記述される。C.G.S単位系で、光速を c として、

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J},$$

$\mathbf{D}$ (電束), $\mathbf{B}$ (磁束), $\mathbf{J}$ (電流) は $\mathbf{E}$ (電場), $\mathbf{H}$ (磁場)

と次のように関係づけられる.

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}.$$

ϵ, μ, σ は誘電率, 透磁率, 伝導率であり, 電磁波の角振動数 ω に依存し, 固体の性質 (電子状態) によって決まる量である. 特に $\sigma(\omega)$ は, $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E} = \sigma(\omega) |\mathbf{E}|^2$ がジュール熱として消費されるエネルギーであるから, 光吸収の強さを表わす量である. 等軸晶系の固体では, ϵ, μ, σ はスカラーである. 又光のような高周波電磁波では $\mu=1$ としてよい.

$\mathbf{E}$ について次の微分方程式が得られる.

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (1)$$

光の進行方向を x 軸として, 上式の解は

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\omega}{c} kx\right) \exp i\left(\frac{\omega}{c} nx - \omega t\right) \quad (2)$$

で与えられる. n は屈折率と呼ばれ電磁波の位相速度 $v = c/n$ を与え, k は振巾の消費を示す量で消費係数という. n, k を総称して光学定数という.

電磁波の反射, 透過には, n と k が常に対になって関与するので, 複素屈折率 $\tilde{N}$ を次式で定義する.

$$\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (i = \text{虚数単位}) \quad (3)$$

同様に誘電率も複素数化され, 複素誘電率 $\epsilon(\omega)$ と, 複素屈折率 $\tilde{N}(\omega)$ との間には, 次の関係がある.

$$\epsilon(\omega) = \tilde{N}^2(\omega) \quad (4)$$

$\epsilon(\omega)$ の実部, 虚部を, それぞれ $\epsilon_1(\omega), \epsilon_2(\omega)$ と書く, 即ち

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (5)$$

である. 式 (1)~(5) より $\epsilon_1(\omega), \epsilon_2(\omega), n(\omega), k(\omega)$ と誘電率 $\epsilon(\omega)$, 伝導率 $\sigma(\omega)$ との関係は,

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) = \epsilon(\omega) \quad (6)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) = \frac{4\pi}{\omega}\sigma(\omega) \quad (7)$$

である. 式 (7) より, $\epsilon_2(\omega)$ は $\sigma(\omega)$ に比例し, 光吸収を表わす量であることがわかる.

Fig. 1 に示すように, 真空側から複素屈折率 $\tilde{N}$ の固体表面に入射した光の振巾反射率 r は次式で与えられる. 入射角を θ とすれば,

$$r_s = (-\cos \theta + \sqrt{\tilde{N}^2 - \sin^2 \theta}) / (\cos \theta + \sqrt{\tilde{N}^2 - \sin^2 \theta}) \quad (8)$$

$$r_p = (\tilde{N}^2 \cos \theta - \sqrt{\tilde{N}^2 - \sin^2 \theta}) / (\tilde{N}^2 \cos \theta + \sqrt{\tilde{N}^2 - \sin^2 \theta}) \quad (9)$$

ここで添字 s, p は光の偏光を表わし, 電場 $\mathbf{E}$ が入射

Fig. 1. 複素屈折率 $\tilde{N}$ の固体に真空側から光が角度で入射する. P, S は偏光を示す.

Fig. 2. $\hbar\omega = 10.2, 16.8, 21.2$ eV の時の Pt の R_s, R_p (縦軸) の入射角 θ (横軸) 依存性.

面に垂直, 平行に振動する場合を区別する. 通常の測定で得られる反射率はエネルギー反射率 R であり, 式 (8), (9) の絶対値の二乗で与えられる.

$$R_s = |r_s|^2, \quad R_p = |r_p|^2 \quad (10)$$

R_s, R_p を n, k, θ で具体的に表わすことは省略するが, n, k をパラメータとして, 反射率が入射角とともに, 変化する様子の一例を Fig. 2 に示しておく.

特に $\theta=0$ (垂直入射) では,

$$r_s = r_p = (\tilde{N} - 1) / (\tilde{N} + 1) \quad (11)$$

$$R_s = R_p = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2] \quad (12)$$

である.

厚さ d の平板試料の (エネルギー) 透過率 T は, 垂直入射の時, 試料内の繰返し反射を考慮すると, 次式で与えられる.

$$T = (1 - R^2) e^{-\alpha d} / [1 + R^2 e^{-2\alpha d}] \quad (13)$$

R は反射率である. $e^{-\alpha d}$ は光が距離 d だけ進行した時のエネルギー減衰率で, 式 (2) より α は,

$$\alpha = 2 \frac{\omega}{c} k = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (14)$$

である。 α を吸収係数という。 λ は波長である。

このように、反射率、透過率は光学定数 n, k で表われ、後述するような方法でそれらが決定されると、式 (6, 7) より複素誘電率 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ が求められる。 $\varepsilon_2(\omega)$ は次節で、固体内電子のエネルギー帯に関係づけられる。

2.2 $\varepsilon_2(\omega)$ とエネルギー帯

前項では、光の側から反射、透過をマクロに見た。この項では、固体の側で、光吸収のプロセスをミクロに記述する。

固体内電子のエネルギーが連続的な帯となるのは、原子間隔が数 Å 程度で、そのため各原子に属していた電子(特に外殻電子)の波動関数が重なり合い混合するからである。従って固体では、電子がどの原子に属するか区別できなくなり、代わりに(結晶)運動量 $\mathbf{k}$ で区別される。電子の属性は、エネルギー E と運動量 $\mathbf{k}$ であり、 E は $\mathbf{k}$ の関数となる。

Fig. 3 はエネルギー帯の模式図である。外殻電子軌道が形成するエネルギー帯を価電子帯、その上に位置するエネルギー帯を伝導帯という。半導体、絶縁体固体では、電子は価電子帯まで充滿し、伝導帯は空である。内

Fig. 3. エネルギー帯の模式図。上のエネルギー帯(点線)が伝導帯、その次が価電子帯、下が内殻帯である。縦軸はエネルギー、横軸は運動量を示す。

殻電子軌道のエネルギー帯を内殻帯といい、波動関数の重なりが小さいので、 $E(\mathbf{k})$ 図はほぼフラットとなる。運動量 $\mathbf{k}$ の取りうる範囲(ブリルアン域)は結晶構造によって決まっており、面心立方格子の結晶では、最も大きい $\mathbf{k}$ は $\pi/a(2, 0, 0)$ や $\pi/a(1, 1, 1)$ となる(a は格子定数である)。それぞれ X 点、L 点と呼ばれる。

電子と同様に、電磁波も光子(光子)に量子化される。1 コの光子のエネルギーは $\hbar\omega$ ($\hbar$ = プランク定数/ 2π) である。固体分光では $\hbar\omega$ を eV (エレクトロン・ボルト) 単位で表わす。光の波長 λ (Å) と $\hbar\omega$ (eV) は、 $\hbar\omega$ (eV) $\cong 12400/\lambda$ (Å) で関係づけられる。

電子は 1 コの光子のエネルギーを吸収して、量子遷移する。エネルギー、運動量が保存されるので、矢印で示すようにほぼ垂直に遷移する。遷移の前後の電子のエネルギーを $E_i(\mathbf{k})$, $E_f(\mathbf{k})$ と書けば、

$$E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = E_{if}(\mathbf{k}) = \hbar\omega$$

である。①, ② は価電子帯から伝導帯への遷移、③ は内殻帯からの遷移である。前者を帯間遷移、後者を内殻遷移と名づけて区別することにする。

光の吸収は、光子を吸収して起きる遷移確率に比例し、 $\sigma(\omega)$ 又は $\varepsilon_2(\omega)$ に関係づけられる。 $\varepsilon_2(\omega)$ は次式で与えられる。

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \right) \int d\mathbf{k} M(\mathbf{k}) \delta(E_{if}(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (15)$$

$M(\mathbf{k})$ は遷移の強さを示す量である。積分範囲はブリルアン域である。 $M(\mathbf{k})$ を一定とみなしてよい場合には、

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \right) M \int d\mathbf{k} \delta(E_{if}(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (16)$$

となる。積分は JDOS (joint density of state) と呼ばれ、 $E_{if}(\mathbf{k}) = \hbar\omega$ を満足する状態密度である。

$E_{if}(\mathbf{k})$ は、ファンホッフ特異点と呼ばれる特別な $\mathbf{k}$ で、極値を取り、その近傍での JDOS は特徴的なスペ

Fig. 4. 三次元物質における4種の特異点, M_0, M_1, M_2, M_3 での JDOS. 横軸はエネルギーを示す。

Fig. 5. Si の $\epsilon_2(\omega)$ スペクトル, 横軸は光子エネルギー (eV) である.

クトルとなる. 三次元固体では4つの特異点があり, それぞれの JDOS のスペクトルを Fig. 4 に示す. それ故に, $\epsilon_2(\omega)$ スペクトルに, 図に示すような特徴的な構造が現われると期待され, 逆に $\epsilon_2(\omega)$ スペクトルを解析することに, 特異点のエネルギー, 型を知ることができ, エネルギー帯の様相が明らかにされる.

Fig. 5 に代表的な半導体 Si の $\epsilon_2(\omega)$ スペクトルを示す⁶⁾. 1~10 eV に見られる構造が帯間遷移の関与したものの, 約 100 eV の構造が内殻遷移による構造である.

以上で2項の記述を終ることにし, 次に反射, 透過実験, 応力変調, 光電子分光測定について述べる. これらの実験を具体的にこなすには, 真空分光器, 試料真空槽, 電気計測系等が必要であり, それについても説明すべきであるが, 紙数に限りがあるので, 適当な文献を参照していただきたい⁶⁾.

3. 反射, 透過実験

Fig. 6 (a) は, 約 20 eV までの Ge を垂直反射率のスペクトルである⁶⁾. Si と同様に 1~10 eV に帯間遷移構造があり, それより高いエネルギーでは反射率は減少する. 光学定数を次に述べるクラマース・クローニッヒ解析法で求めることができる⁴⁾.

垂直入射の振巾反射率 $r(\omega)$ は, 式 (11) で与えた.

Fig. 6. Ge の (a) 反射スペクトル, (b) $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ スペクトル.

Fig. 7. Ge $\epsilon_2(\omega)$ のスペクトル (実線) 及び JDOS の計算値 (点線).

Fig. 10. Ge 3d 内殻遷移領域における $n(\omega)$, $k(\omega)$ スペクトル.

なるが、遷移強度を考慮して、30 eV 構造は L_6 、33 eV 構造は L_{45} への遷移と同定された。

次に透過実験について述べる。厚さ d の試料の透過率は式 (13) で与えた。内殻遷移領域では $R \approx 0$ を考慮すると $T \approx e^{-\alpha d}$ としてよいので、 T から吸収係数 α が求められる。更に $n \approx 1$ であるので、 $\epsilon_2 \approx \frac{\lambda}{2\pi} \alpha$ となり、 ϵ_2 が容易に求められる。従って透過実験から比較的容易に、吸収スペクトルが分る。しかし帯間、内殻遷移領域を通じて $\alpha \approx 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ であり (Fig. 10 参照),

Fig. 11. 遷移金属塩化物の反射 (実線) 及び透過吸収スペクトル (点線) の比較.

透過率の測定には、充分薄い試料 ($d \approx 10^2 \sim 10^3 \text{ \AA}$) が必要である。このように薄い試料を単結晶で作成するのは困難であり、通常は蒸着膜が用いられる。蒸着試料と単結晶試料は同じ情報を与えるだろうか？ 真空紫外光を透過させ、しかも熱処理可能なよい下地物質がないので、化合物試料の場合に特に問題が多いと思われる。

Fig. 11 に単結晶試料の反射スペクトル¹⁰⁾と蒸着試料の透過率スペクトル¹¹⁾を比較した図を示す。大まかな傾向は一致するが、単結晶を用いた方がより詳しい情報が得られることが分る。測定する光子・エネルギーが高くなればなるほど、反射率は低くなり測定の困難さも増加するが、SR の強度が充分大きいので、Fig. 9 のような相対反射率の測定は可能である。今後は単結晶試料を用いたこのような測定より、より信頼性の高いデータが蓄積されていくものと考えられる。

試料についての問題を述べたついでに、もう 1 つ例をあげる。Fig. 12 は、SrS の単結晶を真空度 10^{-9} Torr の雰囲気中、液体窒素温度で劈開した試料の反射率スペクトルである¹²⁾。しかし劈開後数時間で、この程度の高真空中でも残留する O_2 , H_2O 等の表面への吸着および反応のためスペクトルが著しく変化する。このような試料を扱う際には、短時間でデータを取る必要があり、高

Fig. 12. SrS の反射スペクトル. (a) 劈開直後, (b) 4 時間後, (c) 24 時間後.

輝度でかつ清浄な SR により始めて信頼に足るデータが得られた例である。

4. 変調分光実験

前項では、 ϵ_2 スペクトルの形状の解析から帯間遷移の JDOS の特異点を知ることが出来ることを、Ge を例にして述べた。多くの半導体について、このような解析がなされ、特異点のエネルギー、型が分っている。

Fig. 3 で、①～③ のような電子遷移が起きると、価電子帯、内殻帯は電子が 1 コ取り去られた状態となる。この状態はあたかも 1 コの正の電荷をもつ粒子のように振舞い、これを正孔（ホール）という。伝導帯に励起された電子と正孔は、クーロン相互作用により互いに引き合う。先に示した ϵ_2 の表式 (15) では、この相互作用の効果は無視されていた。半導体では電子と正孔の相互作用が小さく、電子は遷移の際に生じる正孔の影響を殆んど受けずに伝導帯へ遷移するとみなしてよかったのである。これを一電子の描像というが、イオン性の強い結晶では、クーロン相互作用が大きく励起子と呼ばれる電子と正孔の束縛状態が新たに生じ、一電子描像は破綻する。これは、次回講義で述べられる固体の多電子効果の一例である。

Fig. 13 は M_0 型特異点での吸収スペクトルが、励起子の生成によりどのように変化するかを理論的に示したものである¹³⁾。励起子効果により特異点より低エネルギー側に大きく鋭い励起子による吸収構造が生じることが分る。実例として、アルカリハライド結晶 RbCl の反射スペクトルを Fig. 14 に示す¹⁷⁾。7.5 eV の鋭いピーク (A_1) が励起子であり、8.5 eV の小さい肩 (A_2) が特異

Fig. 13. M_0 特異点における励起子効果 (点線は励起子を考慮しない時のスペクトル)。

点での帯間遷移構造である。それより高いフォトン・エネルギー領域にも、励起子と考えられる構造があり、一電子描像にもとづく解析は出来ない。

このような場合に、エネルギー帯に関する情報を実験的に得る一つの方法が、応力、電場等の外部的摂動を加えた時のスペクトル変化を調べることである。摂動によるスペクトル変化、例えば反射率の相対変化率 $\frac{\Delta R}{R}$ は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ と小さいので交流的測定法が用いられる。そのため、特にこのような方法を変調分光法と呼んでいる¹⁴⁾。以下では、主として応力変調法について述べ、その後他の変調法についても例をあげることにする。

Fig. 8 の Ge のエネルギー帯の例からも想像されるように、JDOS の特異点はブリルアン域の対称性の高い

Fig. 14. RbCl の反射スペクトル。

ところにある。X 点の対称性は D_{4h} で、 k_x, k_y, k_z 方向の 3 つの X 点がエネルギー縮退している。結晶の z 軸 [001] 方向から一軸的応力を加えると、 (k_x, k_y) 方向の X 点と k_z 方向の X 点は分裂し、異なるエネルギーとなる。この分裂はスペクトルにおいて二色性となる。即ち応力に平行、垂直な直線偏光でスペクトルが異なる。このように二色性を測定することにより、注目している構造がブリルアン域のどこで生じた遷移によるのか、遷移に関与する準位の縮重度等を知ることが出来る。

試料に応力を加える装置を Fig. 15 に示す¹⁵⁾。圧電素子によりパルス程度の交流的応力 (~ 800 Hz) が試料に与えられる。変調された反射光は、同期検波される。全体の測定系のブロックダイヤその他は文献を参照していただきたい¹⁶⁾。真空紫外領域での変調分光実験は、 $\hbar\omega \leq 10$ eV では通常の高出力水素放電管で測定できるが、 $\hbar\omega \geq 10$ eV では SR によって始めて可能となった実験である。特に、応力や電場など方向性のある外部摂動を用いる変調法は SR の直線偏光性を充分に利用した実験といえる。

RbCl の応力変調スペクトルを Fig. 16, 17 に示す¹⁷⁾。応力の方向は [001] 及び [011] 方向である。⊥, // は測定光の偏光が応力に垂直、平行の場合を区別する。//

と ⊥ の差が二色性であり、応力変調スペクトルは反射スペクトルの微分に近い線型をしていることが分る。等軸結晶に応力を加えた時に生じる歪は、対称性の異なる三成分 (立方, 四回, 三回対称歪) から成り、それら三成分の寄与を分離することができる。

Fig. 15. 圧力印加装置、圧電素子はチタン酸-ジルコニウム酸鉛圧電磁器 (P. Z. T.) である。

Fig. 16. RbCl の応力変調スペクトル。 $\frac{\Delta R}{R}$ の単位は 10^{-3} 。応力の方向は [001] 方向。

Fig. 17.
RbCl の応力変調スペクトル。
 $\frac{\Delta R}{R}$ の単位は 10^{-8} 。応力の方向は $[011]$ 方向。

Fig. 18.
Fig. 16, 17 より求めた立方対称歪変調スペクトル。下は反射の対数微分 $\frac{1}{R} \frac{dR}{dE}$ のスペクトル。

Fig. 18 は立方対称歪の寄与を示す。スペクトル形状は構造 B_1 を除いて、反射率の対数微分 $\frac{1}{R} \frac{dR}{dE}$ のスペクトルとよく一致し、両者の大きさの比は立方対称歪による各スペクトル構造のエネルギー・シフトの大きさを与え、立方対称変形ポテンシャル ε_{cub} と呼ばれる。同様に三回、四回対称歪の寄与も求められ、それらを Fig. 19 にまとめて示す。これから三回、四回対称変形ポテンシャル ε_{tin} , ε_{tet} が得られるが、それぞれの歪による

スペクトル構造の分裂による歪二色性の大きさを表わしている。Table I に各構造の変形ポテンシャルを示す。構造 A_1 と A_2 は全ての変形ポテンシャルが両者でほぼ一致した値をもつので、同じ対称性であると考えられ、計算されたエネルギー帯構造と比較して、ブリルアン域の中心 Γ 点での帯間遷移 (A_2) 及び Γ 点励起子 (A_1) と同定するのが自然である。 B_2 構造は $\varepsilon_{\text{tet}} \approx 0$, 即ち四回対称歪の寄与が殆んどないので、三回対称性をもつ遷

Fig. 19. Fig. 16, 17 より求めた三回対称歪 (上) および四回対称歪 (下) 変調スペクトル.

Table I. RbCl の変形ポテンシャルの値. 第 1 列はスペクトル構造の名称, 第 2 列はエネルギーである. 第 3, 4, 5 列はそれぞれ立方対称, 四回対称, 三回対称変形ポテンシャルの値を示す. 第 6 列は同定された遷移の帰属を表わす.

	energy (eV)	Cubic (eV)	Tetragonal (eV)	Trigonal (eV)	
A_1	7.60	1.65 ± 0.08	-1.70 ± 0.06	-0.48 ± 0.02	Γ
A_2	8.05	1.82 ± 0.13	-0.11 ± 0.04	-0.41 ± 0.04	Γ
B_1	9.01		0.089 ± 0.10	-0.44 ± 0.09	L, X
B_2	9.70	4.10 ± 1.35	0	0.55 ± 0.37	L
C_1	11.0	2.66 ± 0.97	-0.20 ± 0.24	-1.04 ± 0.22	$d\epsilon$
C_2	12.3	2.66 ± 0.51	0.58 ± 0.15	0.69 ± 0.15	$d\gamma$

Fig. 20. GaP の電場変調スペクトル. 反射 (R), 吸収 (α) スペクトルを比較のため示す.

移であると考えられる. それ故にブリルアル域で $[1, 1, 1]$ 方向にある特異点 L 点での励起子構造と同定される. このようにして各構造の同定が Table I にあるように行なわれた. $\hbar\omega > 15$ eV の構造は, Rb4P 内殻からの遷移が関与する内殻励起子及び内殻遷移である. それらについても同様な解析が行なわれた.

このように SR による応力変調実験により, 通常の反射, 透過実験だけでは得られない有用な知見が得られる. 次に他の変調実験の例について述べる.

半導体 GaP の電場変調スペクトルを Fig. 20 に示す¹⁸⁾. 変調電場が低い時のスペクトルは反射の三次微分にはほぼ等しく, 応力変調スペクトル (反射の一次微分) に比較して高分解であるのが特色である. 電場も応力と同様に方向性をもつので, 対称性に関する情報を得ることができる. しかしながら, 試料と表面に薄く蒸着した金属との間に生ずるショットキー障壁を利用して変調電場を加える方法がとられるため, 電場の方向が試料表面に垂直となる. 従って電場によって引き起こされた異方性を測定するには, P 偏光を斜入射させる必要があり, 解析が直入射に比べて困難となる. 真空紫外領域での試みはまだ少ない.

方向性のある外部摂動ではないが, 温度変調スペクトルの測定もよく行なわれている. Fig. 21 は LiF の例である¹⁹⁾. 試料の温度を変化させると, スペクトル構造のエネルギーと巾が変化し, 両方の変化が変調スペクトルに寄与する. 従って二つの効果を分離する必要がある. 応力変調のようにストレートな解析が困難という欠点がある. しかし各種の変調法の中では, 最も簡便に行ないうる方法であるといえる.

Fig. 21. LiF の温度変調スペクトル. 実線は単結晶, 点線は蒸着膜のスペクトル.

5. 光電子分光実験

SR を用いた固体分光実験の中で, 現在最も広く行なわれているのが光電子分光実験であろう. SR の波長可変性, 直線偏光性を利用して, 固体のエネルギー帯, 固体表面に特有な電子状態, 固体表面に吸着した系の電子状態, 等多くの研究がなされている²⁰⁾.

光電子分光実験では, 固体から放出された光電子の運動エネルギーが測定される. そのため今まで述べてきた反射, 透過実験とは異なる検出器, 測定系が用いられる. 又固体への光の侵入深さが $10^8 \text{ \AA}$ 程度であるのに対し, 固体からの光電子の脱出深さが高々 $50 \text{ \AA}$ 程度と小さいため, 反射, 透過実験に比較して試料表面の状態により敏感である. そのため特別に設計された超高真空試料槽が必要とされる. これらの詳細については, 他の適切な文献を参照していただきたい²¹⁾. 以下では, 話を固体のエネルギー帯に限り, 光電子分光実験でどのような情報が得られるかを簡単に述べる.

光電子放出の概念的な絵を Fig. 22 に示す. 左側が固体, 右側が真空である. エネルギー $\hbar\omega$ の光子を吸収して, 電子が $E_i(\mathbf{k})$ の状態から $E_f(\mathbf{k})$ の状態に励起される. $E_f(\mathbf{k})$ が, 固体の真空準位 E_{vac} (伝導帯の底より数 eV 上に位置している) より高ければ, 励起電子は固体の外に光電子として放出され得る. 特に表面近くで励

起された電子は散乱されずにそのまま放出される確率を持つ。このような電子に注目することにし、又エネルギーの原点を E_{vac} にとることとする。

真空準位を基準にすると、放出される光電子の運動エ

Fig. 22. 光電子放出の概念図。固体内(左側)で光励起された電子が、真空(右側)へ放出される。 θ は放出角度である。

ネルギー E は $E_f(\mathbf{k})$ に等しい。エネルギー保存則から

$$E_i(\mathbf{k}) = E - \hbar\omega \quad (17)$$

であるので、 E を測定すれば、 $\hbar\omega$ は既知であるから価電子帯(又は内殻帯)のエネルギー $E_i(\mathbf{k})$ が直ちに分る。反射、透過実験では $E_i(\mathbf{k})$ と $E_f(\mathbf{k})$ の差が知られたのであるが、光電子分光実験では真空準位を基準にした $E_i(\mathbf{k})$ の絶対値が求められるというのが大きな特色である。

更に固体表面がスムーズであれば、光の屈折と同様に、運動量の表面に平行な成分が保存される。即ち光電子の運動量を $\mathbf{K}$ 、固体内で励起された電子のそれを $\mathbf{k}$ とすれば、

$$K_{\parallel} = k_{\parallel} \quad (18)$$

である。

光電子の放出角度を θ とすると、

$$K_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \sin \theta \quad (19)$$

(m は自由電子の質量、 E は運動エネルギーで) あるの

Fig. 23. 二次元物質 GaSe の光電子スペクトル (a). (b) は (a) より求めた $E(k_{\parallel})$ 図。

Fig. 24. GaAs(110) の光電子スペクトル. $h\nu$ は励起光のエネルギー (a). (b) は (a) より求めた $E(\vec{k})$ 図. 点線は計算された $E(\vec{k})$ 図.

で, θ と E から $K_{//}$ 即ち $k_{//}$ が求められる. 従って, 光電子の運動エネルギー E , 放出角度 θ を測定することにより, 価電子帯のエネルギー $E_i(\mathbf{k})$ 及び $\mathbf{k}$ の平行成分 $k_{//}$ を知ることが出来, 更に何らかの方法で $\mathbf{k}$ の表面に垂直な成分 $k_{\perp}$ を求めることが出来れば, 価電子帯の $E(\mathbf{k})$ 図を完全に知ることが出来る. これを特に角度分解光電子分光と呼んでいる²²⁾.

運動量の垂直成分 $k_{\perp}$ については, 式 (18) のような保存則はない. しかし二次元物質では, エネルギー帯が $k_{\perp}$ に依存しないので, $k_{\perp}=0$ としてよい. その時には, 式 (18, 19) より直ちに $E(k_{//})$ 図が求められる. Fig. 23 (a) は, 二次元物質 GaSe の光電子スペクトルである²³⁾. 励起光の光子・エネルギー ($\hbar\omega=27$ eV) 一定で, 放出角度 θ を変化させたスペクトルである. 横軸は価電子帯の頂上を基準にした $E_i(k_{//})$ である. スペクトルの各ピーク (A,B,C,D) に対応する E 及び θ から, $k_{//}$ が決定され, それをプロットしたのが Fig. 23 (b) である. 図中の斜線は, 式 (17, 19) より導かれる

$$E_i(k_{//}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sin^2 \theta} k_{//}^2 - \hbar\omega$$

で表わされる曲線で, 各 θ ごとの曲線上に, 左図のピークエネルギーをプロットすればよい. このようにして, 二次元物質のエネルギー帯の $E(k_{//})$ 図が決定される.

三次元物質では, $k_{\perp}$ を求める必要がある. 一つの方法は, 終状態 $E_f(\mathbf{k})$ が自由電子的であるとする近似を用いる. 即ち適当な内部ポテンシャル V_0 を用いて, $E_f(\mathbf{k})$ が

$$E_f(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{//}^2 + k_{\perp}^2) - V_0$$

と書けるとする. このように近似すれば, $E_f(\mathbf{k})$, $k_{//}$ は既に式 (17, 19) より知られているので, $k_{\perp}$ を決めることが出来る. Fig. 24 (a, b) は, $\theta=0$ と固定して, 励起エネルギー $\hbar\omega$ を変化させた時の GaAs の光電子スペクトル及び, 自由電子仮定にもとづいて得た価電子帯の $E(\mathbf{k})$ 図である²⁴⁾. 点線で示す計算と実験との一致は非常に良い.

自由電子仮定に基づく解析が成功するためには, 励起光のエネルギーを適切にとる必要があることが知られている. 一方このような仮定に依存せず, 異なる二つ以上の結晶面から得た光電子スペクトルから, 三角測量的手

用を用いて k を一意的に決定する方法もある²⁵⁾。

以上で固体分光実験の説明を終わる。SR は近い将来挿入型デバイスにより更に高輝度化することが期待され、これまで困難であった新しい型の分光実験も可能となり、増々魅力ある分野に発展することだろう。

文 献

- 1) 石井武比古: 分光研究 **35**, 82 (1986).
- 2) D. W. Lynch: *Synchrotron Radiation*, ed. C. Kunz (Springer-Verlag, 1979) Chapt. 7.
- 3) N. V. Smith and F. J. Himpsel: *Handbook on Synchrotron Radiation 1B*, ed. E. Koch (North-Holland, 1983) Chapt. 9.
- 4) F. Wootton: *Optical Properties of Solids* (Academic Press, 1972).
- 5) J. A. R. Samson: *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy* (Pied, Lincoln, 1980).
- 6) H. R. Philipp and H. Ehrenreich: Phys. Rev. **129**, 150 (1963).
C. Gähwiller and F. C. Brown: Phys. Rev. **B 2**, 1918 (1970).
- 7) D. Brust, J. C. Phillips and F. Bassani: Phys. Rev. Letters, **9**, 94 (1962).
- 8) M. Taniguchi, S. Sugo, S. Shin, K. Inoue, M. Seki and H. Kanzaki: Solid State Commun. **44**, 85 (1981).
- 9) B. Feuerbacher, M. Skibowshi and T. Sasaki: J. Opt. Soc. Am. **58**, 1434 (1968).
- 10) I. Pollini, G. Bendek and J. Thomas: Phys. Rev. **B 29**, 3716 (1984).
- 11) Y. Sakisaka, T. Ishii and T. Sagawa: J. Phys. Soc. Jpn. **36**, 1365 (1974).
- 12) Y. Kaneko, K. Morimoto and T. Koda: J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 4385 (1983).
- 13) A. Kotani and Y. Toyozawa: *Synchrotron Radiation*, ed. C. Kunz (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, 1979) Chapt. 4.
- 14) M. Cardona: *Modulation Spectroscopy*, Suppl. of Solid State Physics **11** (Academic Press, New York, 1969).
- 15) A. Yamada, H. Fukutani, S. Nishimoto and A. Misu: J. Phys. Soc. Jpn **51**, 1520 (1982).
- 16) 福谷博仁: 光物性ハンドブック (塩谷繁雄他編, 朝倉書店, 1984) IV 章 2.
- 17) 八木一寿: 修士論文 (筑波大学) to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
- 18) D. E. Aspnes, C. P. Olson and D. W. Lynch: Phys. Rev. **B 12**, 2527 (1975).
- 19) M. Piacentini, D. W. Lynch and C. G. Olson: Phys. Rev. **B 13**, 5530 (1977).
- 20) M. Cardona and L. Ley: *Photoemissions in Solids I, II* (Springer Verlag, 1978, 1979).
- 21) 石井武比古: 光物性ハンドブック (塩谷繁雄他編, 朝倉書店, 1984) IV 章 8.
- 22) F. J. Himpsel: Adv. in Phys. **32**, 1 (1983).
- 23) P. Thiry, P. Petroff, Y. Pinchaux, R. Ballu, Y. Guillot and M. Lecante: Solid State Commun. **22**, 685 (1977).
- 24) T. C. Chiang, J. A. Knapp, D. E. Eastman and M. Aono: Solid State Commun. **31**, 917 (1979).
- 25) P. Heimann, G. Miosga and H. Neddermeyer: Solid State Commun. **29**, 463 (1979).