

## 新しい分光法～放射光の拓く世界

東大・物性研 辛 埴

約100年前にX線を発見されて以来、電子線や、強力X線管などを用いたX線分光は、長い間、物質の分析手段として用いられてきた。一方、電子状態を知る実験手段としては、ごく一部の利用にとどまっていた。この最初のブレークスルーが高分解能光電子分光の発達である。最近では1meV近くの高分解能を得ることが可能になり、Fermi面近傍の詳細な電子状態の解明が可能になり物質科学に大きなインパクトを与えたことはよく知られている。一方、近年、放射光源の進歩に伴って、高輝度のX線を利用することが可能になり、レーザーが可能にしたような光物性研究が、X線領域においてもようやく始まって来つつある。X線分光にとって、革命ともいえる時期に達し始めている。本サブゼミではX線領域の分光として、特に、最近、急速に発展しているX線 Raman 散乱・蛍光を中心に解説したい。参考文献としては、1～3)がある。

### 1. 序—X線分光—

物質に高エネルギー光である放射光を当てると、光電子の他にも、X線やイオン・分子などが放出される。それぞれを詳しく調べると、固体内の様々な情報を含んでいることがわかって

いるが、このうちで、X線を検知するのがX線蛍光・ラマン散乱である。本ゼミではまず、X線の蛍光が物質科学にいかにも有用か述べたい。また、最近、シンクロトロン放射光を励起光源として用いるようになってから、初めて、蛍光の他にもラマン散乱と呼ばれる2光子過程の現象が観測されるようになったが、ラマン散乱と1次光学過程である蛍光との違いを明らかにし、ラマン散乱

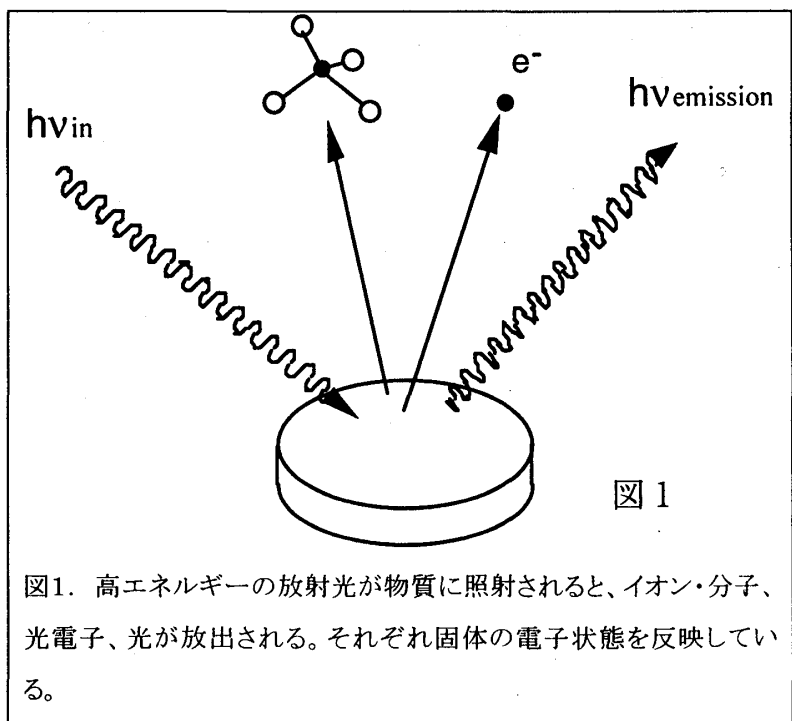
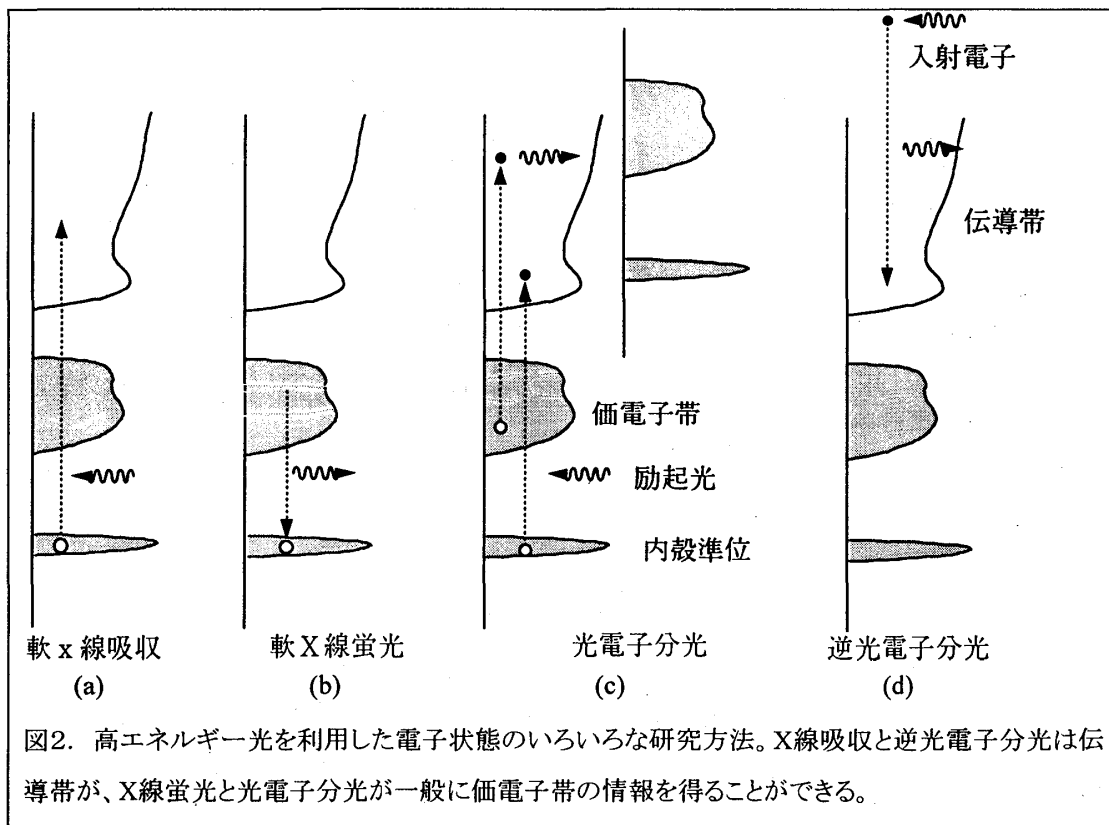


図1. 高エネルギーの放射光が物質に照射されると、イオン・分子、光電子、光が放出される。それぞれ固体の電子状態を反映している。

の有用性についても述べたい。

シンクロトロン放射光を用いて高エネルギー領域の光励起が起こると、図2のような相互作用を起こす。それぞれ固体の電子状態を知る上で重要な実験手段になっている。(a)は内殻吸収を表している。内殻吸収が行われた後に生じた内殻正孔に価電子が落ち込むときに生じるものが(b)のX線蛍光である。参考のために光電子分光(c)と逆光電子分光(d)のプロセスを



書いてある。図から(a)X線吸収と(d)逆光電子分光では伝導帯の情報を得ることが出来る。一方、(b)X線蛍光と(c)光電子分光では、価電子帯の情報を得ることが出来る。このように、X線蛍光と光電子分光は対応しており、よく似た情報を与えていることがわかる。励起光と発光のコヒーレンスがない場合は、いわゆる蛍光が生じるが、入射光と発光が強く相関している2次光学過程の場合は、いわゆるラマン散乱も観測される。

X線蛍光・ラマン散乱実験は電子状態を調べる上でどのような優れた特徴を持っているのだろうか？特にこれまで、盛んに行われている光電子分光と比較してみると以下のようなようになる。

- ① X線蛍光は光学遷移(いわゆる双極子遷移)に従っている。始状態の角運動量が1の成分を持っているときに $1 \pm 1$ の終状態への遷移をする明確な選択則を持つので、価電子帯の部分状態密度を知ることができる。例えば、C1s内殻を利用するときはC2pの価電子帯の

部分状態密度を知ることが出来る。一方、光電子分光はこの様な選択性はない。

- ② 内殻正孔が局在しているために、特定の原子に局在した状態密度を知ることができる。この性質は、多元系の研究に特に有効である。最近は、高温超伝導体や、機能性物質などの多元系物質に開発が進んでいるので、特に物質科学に有効である。また、酸素、炭素、ボロン、窒素などの軽元素の研究ができる。これらの物質は、材料工学的に人間の生活に極めて重要な物質であるが、光電子分光では、これらの原子の散乱断面積が著しく小さいので観測が難しく、ほとんどこれまで研究が進んでこなかったものである。
- ③ X線発光の成分には、1次光学過程である蛍光成分と2次光学過程であるラマン散乱成分の二種類があり、両者は通常混ざって観測される。

又、実験手段上の利点も極めて大きい。光電子分光はごく限られた物質しか測定できなかった。しかし、X線蛍光・ラマン散乱ではほとんどの物質が測定可能になる。

- ④ 光電子分光と異なり、電子を使わないためにいわゆるチャージアップという現象がなく、絶縁体でも測定できる。この性質は、セラミックスや、生体物質、粉体、複合物質など光電子が苦手としてきた物質の実験が可能になる。
- ⑤ 光の平均自由行程が電子に比べると著しく長いため、表面処理があまりいらなく、バルクの情報を知ることができる。この超高真空がいない利点は極めて大きい。超高真空が光電子分光実験普及の最大の障害になっていることを考えると、X線蛍光・ラマン散乱実験はこの分野の素人でも簡単に実験できる可能性を秘めていることになる。

しかし、一方、以下に述べるような欠点も持っている。

- ⑥ 強度が非常に弱く、一般に微弱光であり、測定が難しい。

この条件を克服するには、励起光の強度を上げると同時に、検知感度も上げる必要がある。励起光強度の目安としては、 $10^{12\sim 13}$  個/秒の入射光子が必要であると言われている。従って、光源としては、高輝度光源が必須の条件となるが、最近、高輝度光源の建設が世界中で行われつつあるので、X線蛍光・ラマン散乱の実験がだんだん可能になりつつある。また、検知器も多次元の位置検出器が必須となる。検出器も微弱光に対応した測定技術の進歩を待たなくてはならないが、最近の電子技術の進歩で、これも近々、解決できつつある。

## 2. 実験

X線発光分光器は凹面回折格子によるローランド円の結像面を使用するタイプと、不等間隔回折格子による平面の結像面を使用するタイプの2種類がある。図3は例として、物性研が作

製したX線発光装置である。ローランド円を用いるタイプは検知器の動きが複雑になるが高分解能が得られる。検知器に対して著しい斜入射になるので効率はあまり良くない。回折格子は固定で、検出器がX-Z- $\theta$  ステージの上に乗っており、ローランド円の接線に検知器が置かれるようにエネルギーをスキャンする。分光器の結像面はローランド円を採用する場合、図のようにになっているので、その接線方向に検知器をおくことになる。

### 3. 物質科学に最適な蛍光実験

放射光を利用したX線発光実験は、選択的に内殻準位を励起するために、価電子帯のうち、特定の原子のみからの蛍光スペクトルを観測することができる。従って、特に多元系の物質の研究に有効である。例えば、図4の黒丸は、最近発見された超伝導体 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の $\text{C}1s$ 発光、 $\text{B}1s$ 発光、光電子分光のスペクトルを比較したものである。光電子分光は、散乱断面積の

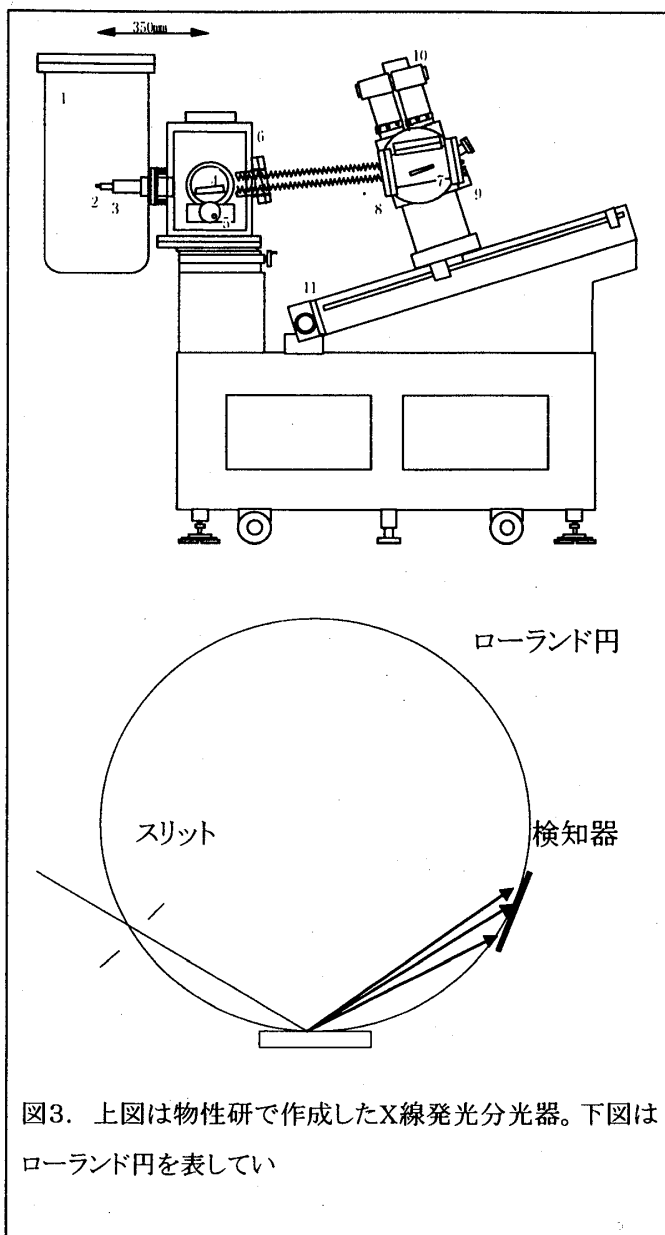


図3. 上図は物性研で作成したX線発光分光器。下図はローランド円を表している

関係からほとんど、ほとんど3d成分を反映している。一方、 $\text{C}1s$ 発光では $\text{C}2p$ 部分状態密度が、 $\text{B}1s$ 発光では $\text{B}2p$ 状態密度が観測される。波線は部分状態密度のバンド計算である。実線は実験に合わせるために、それに実験の分解能と内殻のライフタイムの幅をつけたものである。図から、実験のスペクトルはバンド計算による部分状態密度でよく再現されることがわかる。結合エネルギーが高くなるに従って、実験の強度比が減少するのが観測される。これは、2p成分よりも2s成分が多くなっていることを表している。特に $\text{C}1s$ 発光の13eV付近の構造ではほとんど2s成分である。このこともバンド計算の結果とよい一致を示している。

$\text{B}1s$ のX線発光及び、光電子分光では、実験、バンド計算とも、価電子帯の $\text{Ni}3d$ 及び $\text{B}2p$

成分の部分状態密度によるフェルミ面が明確に観測される。一方、C1sのX線発光ではフェルミ面は観測されなかった。超伝導の起源にNi3dやB2pが重要な役割をしていることが分かる。

超伝導体 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ と常伝導体 $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ のスペクトルの比較を行ってみると、超伝導体になる $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の方がB2p成分の状態密度が高いことがわかった。これはBCS理論を支持しているバンド計算の結果とよく一致する。一方、光電子分光では両者にほとんど差がないことが

わかった。このことは、超伝導機構には3d成分よりもB2p成分が主として寄与していることを表しており、このこともバンド計算の結果と一致する。光電子分光では断面積の関係から遷移金属Ni3dの状態密度を知ることができるが、BやCの様な軽元素の部分状態密度を知るのは極めて難しい。X線蛍光・ラマン散乱では、多元系の部分状態密度を元素に分けて観測することができる。このような部分状態密度に分けて化合物を研究するスタイルは、物質科学の研究に適しており、将来は、蛍光利用の最もポピュラーな研究スタイルになるものと思われる。

#### 4. ラマン散乱

##### 4-1 半導体のラマン散乱

ラマン散乱が起きる場合の終状態では、励起電子と価電子正孔の波数ベクトルの合計が0にならないといけない。図5はSiのX線ラマン散乱の例である。Si2pの内殻励起子付近の吸収スペクトル(TY)とその共鳴ラマン散乱を表している。矢印で示してあるようなL伝導帯

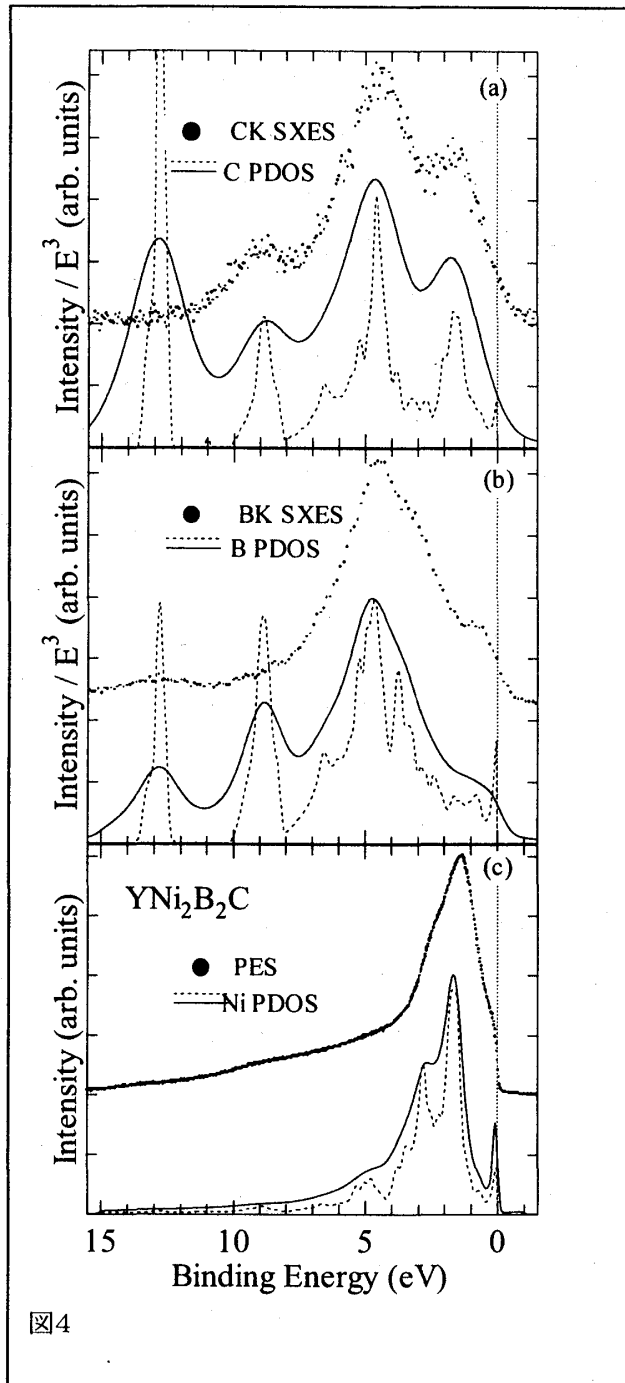


図4

を励起するとL点付近の発光が生じ、X伝導帯を励起するとX点付近が発光するのがわかる。この事を利用すると、未知の物質においても伝導帯と価電子帯のバンド構造の対称性のいい所を求める事が可能になる。

これら半導体のX線領域のラマン散乱では、素励起に相当するものは価電子帯からのバンド間遷移である。従って、ラマン散乱で観測される素励起のスペクトル形状は、価電子帯励起に対応しており、真空紫外光反射(VUV)スペクトルと比較することが出来る。図6はSiとcBNのX線ラマン散乱スペクトルをVUVスペクトルと比較した図であるが、結晶に中心対称性のあるSiでは双方のスペクトルは選択則が相補的になる。Si2p内殻励起子における共鳴ラマン散乱では、強度が強く幅広いX<sub>1</sub>と弱

くて鋭いX<sub>4</sub>価電子励起が観測される。しきい値以下に励起されるような通常のラマン散乱ではX<sub>4</sub>の構造は次第に消える。X<sub>1</sub>価電子励起はラマン活性であり、X<sub>4</sub>価電子励起は双極子遷移活性モードであるので、X<sub>1</sub>はラマン散乱に、X<sub>4</sub>は吸収スペクトルに最も強い構造として現れている。共鳴の所でX<sub>4</sub>がラマン散乱にも観測されるのは奇のパリティ持つ格子振動によって、選択則が破れているものと思われる。一方、中心対称性のないcBNでは双方のスペクトルは酷似する。

X線蛍光・ラマン散乱では、中間状態を特定した素励起を観測できる利点がある。例えば、中間状態の電荷移動状態を励起すれば、素励起の電荷移動

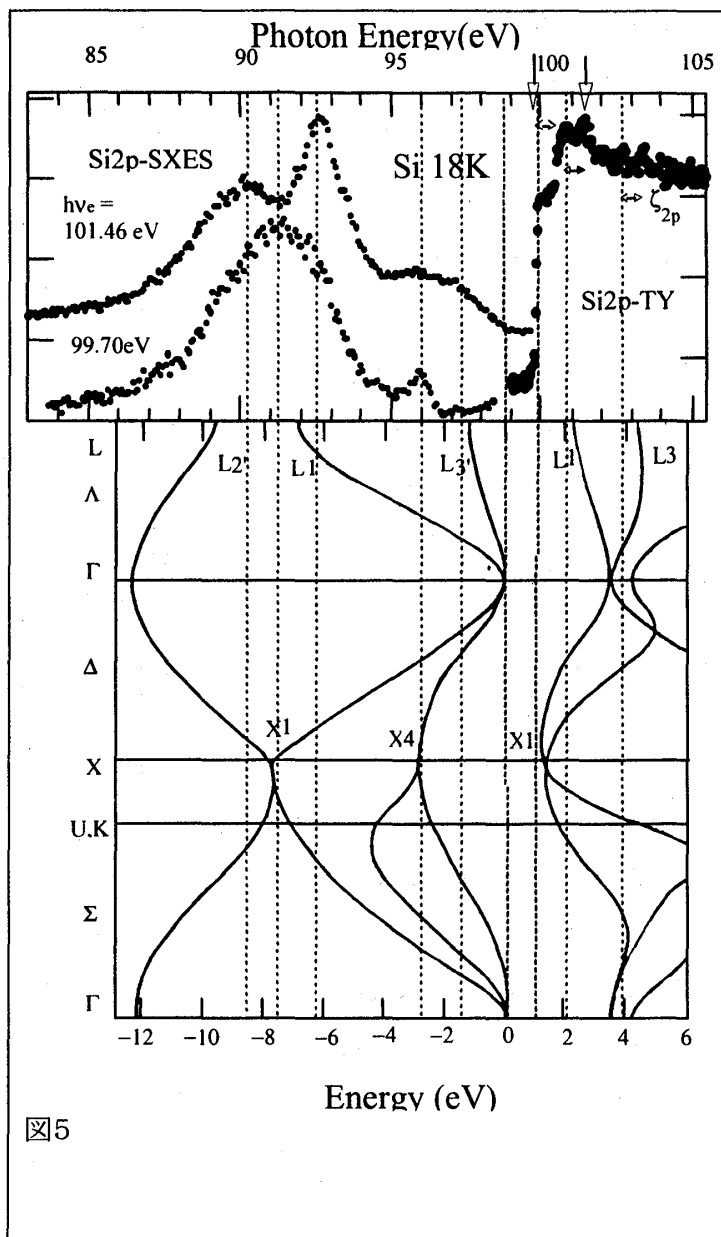


図5

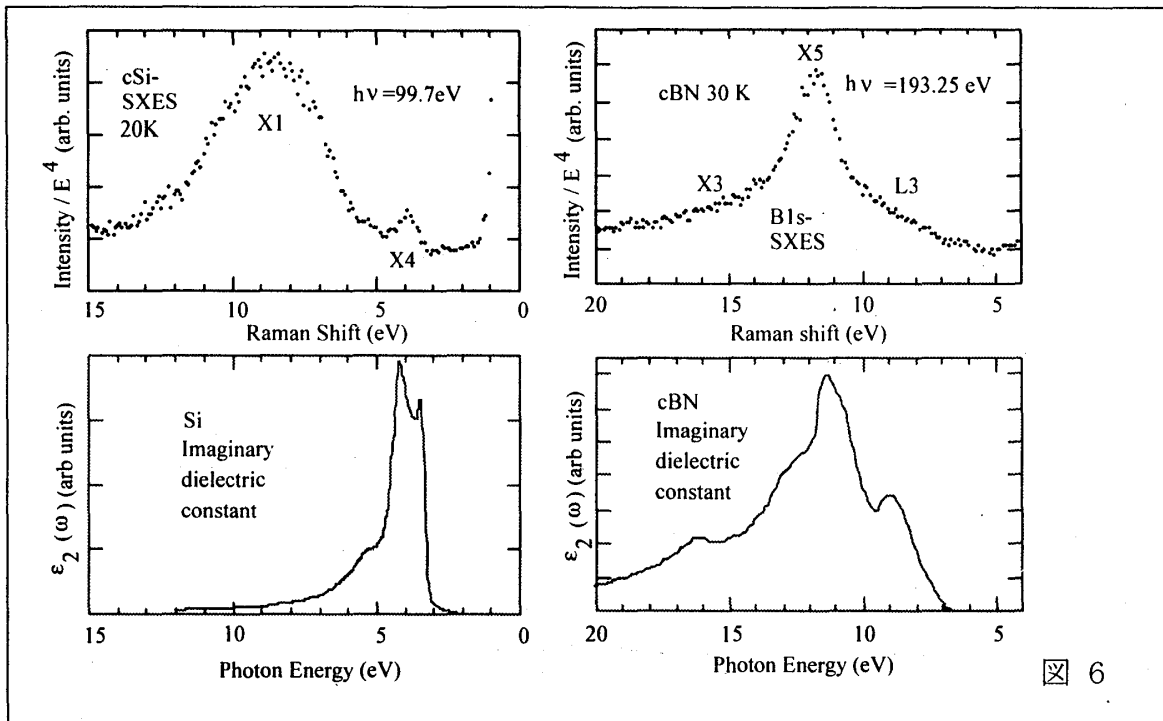


図 6

状態を強調できる。また、3dバンド中の特定のバンドを選択励起することも可能である。もう一つの選択励起の有用性は励起する内殻によってイオンを特定できることにある。この事を利用すれば、X線発光がどのイオンに関係した状態かを知ることが出来る。例えば、フェルミ準位付近の状態を調べることによって、何が電気伝導に寄与しているかなどを知ることが出来る。しかしこのような研究においては、もちろん高分解能が必要になる。今のところ、発光強度が弱いので、分解能が十分あげられていない。現状は数百の分解能がやっとである。高輝度光源では、数千から10000程度の分解能が可能になるため、フェルミ準位付近の物性研究も可能になるものと思われる。

#### 4-2. 強相関物質のラマン散乱

図7は遷移金属化合物の最も単純な例である $\text{SrVO}_3$ のX線発光を表している。横軸は発光エネルギーから励起エネルギーを差し引いたラマンシフトで表示してある。縦線がラマン散乱を表し、励起エネルギーとともに移動している構造が蛍光を表している。遷移金属化合物のラマン構造は、バンド間遷移、または局在電子描像によって電荷移動遷移・d-d遷移でこれまで説明されている。いずれも完全には説明し切れておらず、実験例が不足している。

下の図はV2p吸収スペクトルに対応する全電子収量スペクトルを表している。吸収スペクトル中の縦線はX線発光を測定した励起エネルギーを表している。主として4つの構造から成り立っており、それぞれ $2p_{1/2}(L_{II})$ 、 $2p_{3/2}(L_{III})$ のspin軌道分裂と $t_{2g}$ 、 $e_g$ の結晶場分裂を表し

ている。図中の縦線は励起光と同じエネルギーを持つ弾性散乱、d-d遷移、電荷移動遷移のラマン散乱のスペクトルを表しており、そのエネルギー差はそれぞれ約6.7、2.3、0.8eVである。6.7eVの構造は電荷移動遷移で解釈されている。この構造は局在電子描像でもバンド構造でも解釈できる。一方、0eV付近はd-d遷移を表している。この物質は3d電子が1個であるが、構造が複数あるのは、3dバンド中の微細構造を表している。

図8は3d電子が0個の場合のTiO<sub>2</sub>のRaman散乱である。この物質は、半導体的な側面と強相関的な側面を持つ中間的な物質である。このため、この物質のX線分光スペクトルはバンド計算で解釈されたり、

クラスターモデルで解釈されたりしている。このような電子物性の解釈には偏光依存性が重要な役割を果たす。図中の実線は偏光が保存する polarized 配置のラマン散乱を表し、黒線が偏光が直交する散乱光を観測する depolarized 配置のラマン散乱である。スペクトルは弾性散乱(レイリー散乱)、5から0eVの幅広い構造、14eVの鋭い構造の3種類あることがわかる。このうち弾性散乱と14eVの構造が著しい偏光依存性を持っている

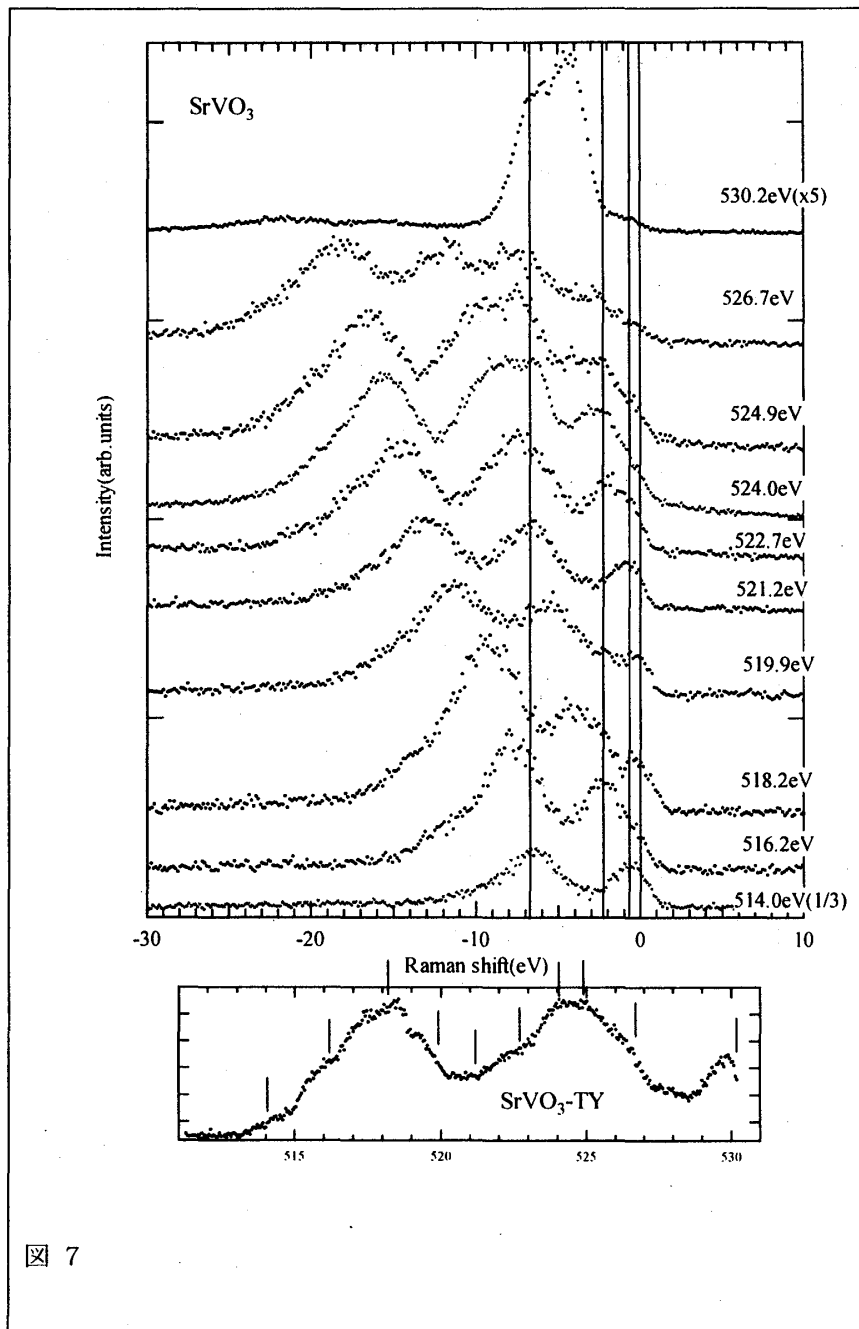


図 7



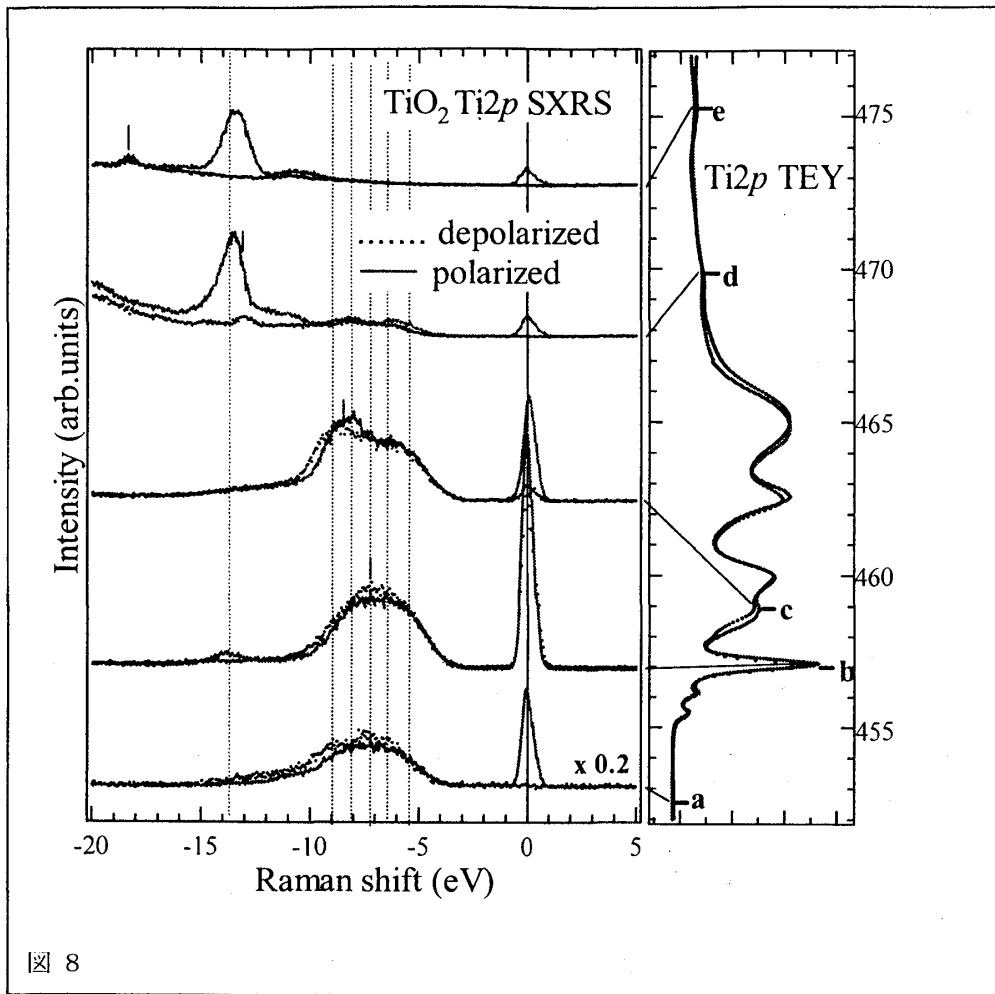


図 8

ことがわかる。これらの構造では polarized 配置のラマン散乱でのみ顕著に共鳴し depolarized 配置ではほとんど見えない。

正八面体( $O_h$ )配位を仮定した場合の軟 X 線共鳴ラマン散乱の偏光依存性に関する選択則は、対象とする系及び遷移演算子を  $O_h$  点群の既約表現で表すことによって導かれる。対称性選択則から、特に終状態で始状態と同じ  $A_{1g}$  の対称性を持つ電子状態は polarized 配置でのみ選ばれることがわかる。このことから、polarized 配置でのみ共鳴した構造は始状態と同じ  $A_{1g}$  対称性を持つ反結合終状態へ遷移する共鳴ラマン散乱であると結論付けられる。このような構造はバンド描像では説明できない。

ラマン散乱はレーザー分光では当たり前に見られる現象であるが、x線領域ではほとんど観測されていない。特にX線領域では極めて稀な現象である。ラマン散乱は光の強度に比例する事が知られているが、X線領域では斜入射光学系をとらざるを得ないので励起光強度が低くなるためであると思われる。しかし、最近では世界中で高輝度光源が出現しだしているので、これから徐々に実験データが増えることが予想される。現在は、ちょうど、水銀灯でラマン

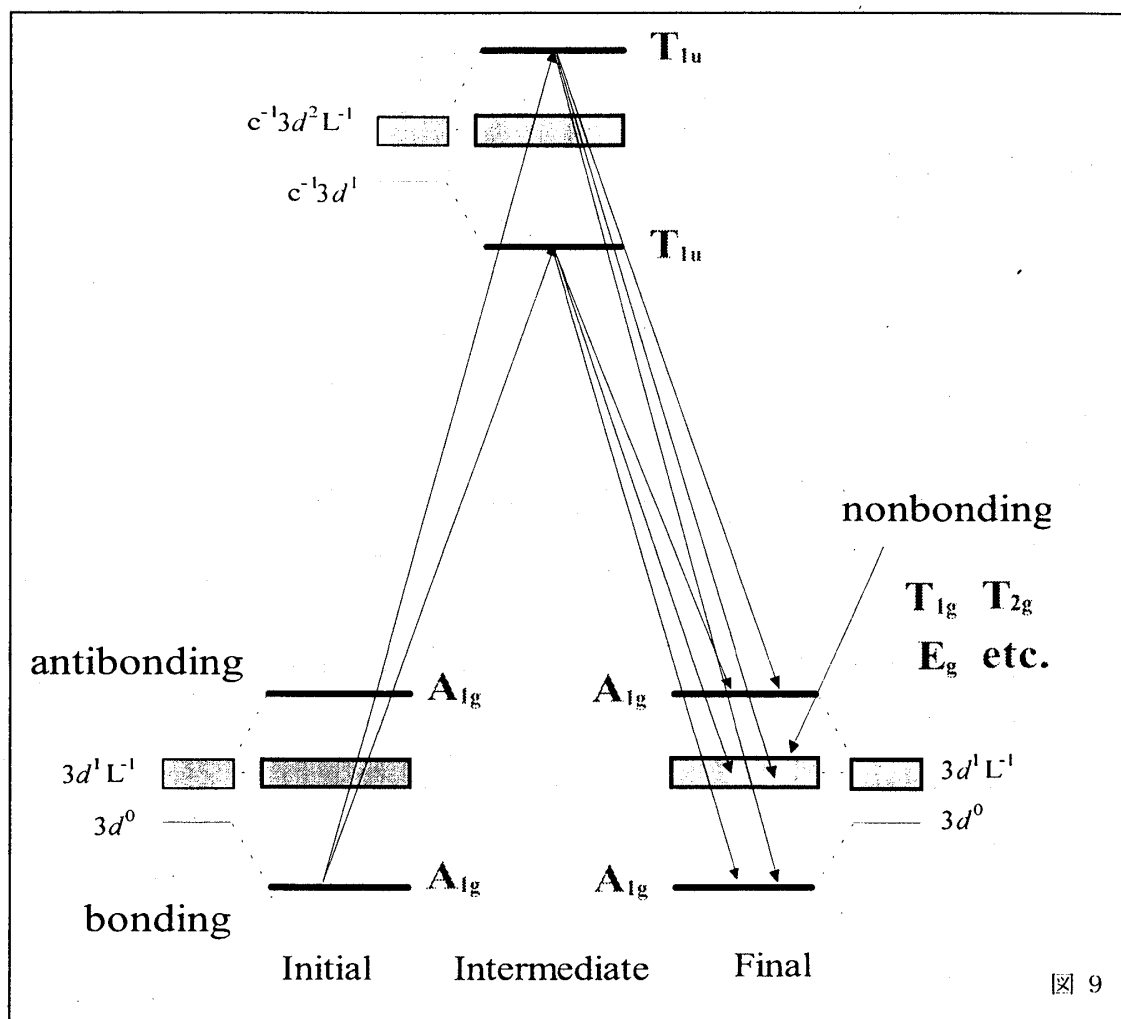


図 9

散乱を観測していた時代から、レーザーが出現してラマン散乱の研究が急に盛んになった時代の前夜に近いように思える。よく知られているように、レーザーラマン散乱は物性研究に極めて大きな成果を上げている。X線領域でも将来はこのような研究分野を形成することを期待したい。

参考文献

1. J.Nordgren, *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), p189.
2. D.L.Ederer, K.E.Miyano, W.L.O'Brien, T.A.Callcott, Q.-Y.Dong, J.J.Jia, D.R.Mueller, J.-E.Rubensson, R.C.C.Perera, and R.Shuker, *ibid*, p281.
3. S.Shin, *Synchrotron Radiation News*, 8, 16(1995).