

SORによる固体分光学 — 最近の発展

東大教養 佐々木 泰三

§ 1 はじめに

電子シンクロトロン連続スペクトルを用いる固体の吸収・反射・光電子放出等の測定はさいきん核研 (INS-SOR), DESY (ハンブルク), MURA (ウィスコンシン) で活潑に行なわれており, 真空紫外・軟X線領域にある内殻準位からの励起について急速に実験結果が蓄積されつつある。

この報告では主として稀ガス固体, およびアルカリハライドの励起子を扱うが, 午前中に芳田氏の講義で, core hole のクーロンカによつて生ずる金属の軟X線放出又は吸収端付近の異常について述べられたので, それに関連した最近の結果をも紹介する。

§ 2 金属の吸収端の異常

午前の講義で吸収端付近のスペクトルが $(\omega - \omega_c)^{-\alpha}$ の形をとることが示された。 α の値は hole の波動函数の対称性できまり, K 吸収 (放出) の場合 $\alpha < 0$, L_{III} 吸収 (放出) の場合 $\alpha \cong 1/2$ になる。従つてこの異常は L_{III} 吸収で特に鋭くあらわれ, K 吸収では明瞭には見られないはずである。

実験的にはこの現象は古くから Al, Mg など軽金属の L_{III} 放出端については知られていたが, 理論の発展と相まつて, 吸収端についてもスペクトルの形が正確に測定されるようになり, Na, Mg, Al などと同様な異常の存在が確認されている。第1図はその1例で, 50eV 付近の Mg L_{III} 吸収端付近のスペクトルである。この図は DESY のさいきんの測定¹⁾ で, 同様な結果は INS-SOR²⁾ NBS³⁾ からも報告されている。吸収端付近では L_{II} と L_{III} の2つの成分が重なつてあらわれるので, この図では高エネルギー側の L_{II} 端を ω_c にとり, 吸収係数 $\mu(\omega)$ を

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{a}{\omega - \omega_c} \right)^{1/2}$$

佐々木泰三

として a , μ_0 を
適当にきめ、実験
値と比較してある。
破線で示してある
のは放出スペクト
ルを吸収端で規格
化して高エネルギ
ー側に折り返した
もので、異常が両
者について同じ性
質のものであるこ
とを示している。
理論と実験の一致
は悪くないが、バ
ックグラウンドの

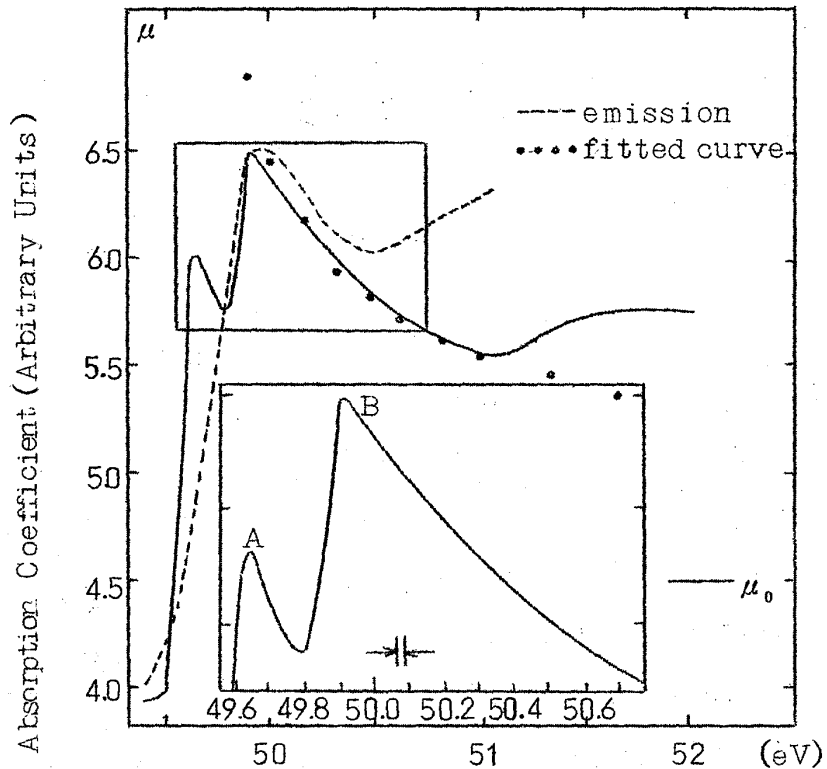


Fig. 1

Fig. 1
Mg 2p 吸収端付近のスペクトル¹⁾

見積りにもよるので、より精密な解析が必要であろう。

一方K吸収については life-time broadening のため edge が明瞭でない場合が多い。比較的吸収端の鋭い Li, Be について DESY で再測定が試み¹⁾られているが、理論から予想される通り、明瞭な異常はみられない。Be の K 吸収スペクトルがバンド構造から計算された状態密度とよく対応することはすでに数年前 INS-SOR によつて指摘されている。⁴⁾

§ 3 稀ガス固体およびアルカリハライドの吸収スペクトル

第2図はアルカリハライドおよび稀ガスの内殻準位をまとめたもので、*印をつけたものはすでに何らかの測定結果が報告されたものである。これらのスペクトルの全体的な特徴は固体効果よりも内殻電子に働く原子のポテンシャルで支配されている。第3図は数年前 Lukirskii らが測定した稀ガス（気体）とアルカリハライドの吸収スペクトルで、とくに configuration の近い Ar と KCl, Kr と RbBr, Xe と CsI とをくらべたものである。固体効果のあらわれるのはそれぞれの内殻励起に対応する吸収端から 10~20 eV の範囲に

限られる。

a) 稀ガス固体
ここに紹介する
のはすべてDESY
^{5)~8)}
の報告である。

INS-SOR,
MURA, それに
おそらくNBSも,
目下この種の測定
を準備中なので,
よりくわしい測定
結果がここ1~2
年の内に出そう
ものと期待される。
結果は以下のべる
ように, Wannier
型 exciton のモ
デルでよく説明さ
れるが, 全く原因
の明らかでない吸
収帯もある。

第4図はXeの
吸収スペクトル
(気体・固体)で,
固体の吸収断面積
 σ はこの領域で積
分振動子強度が気

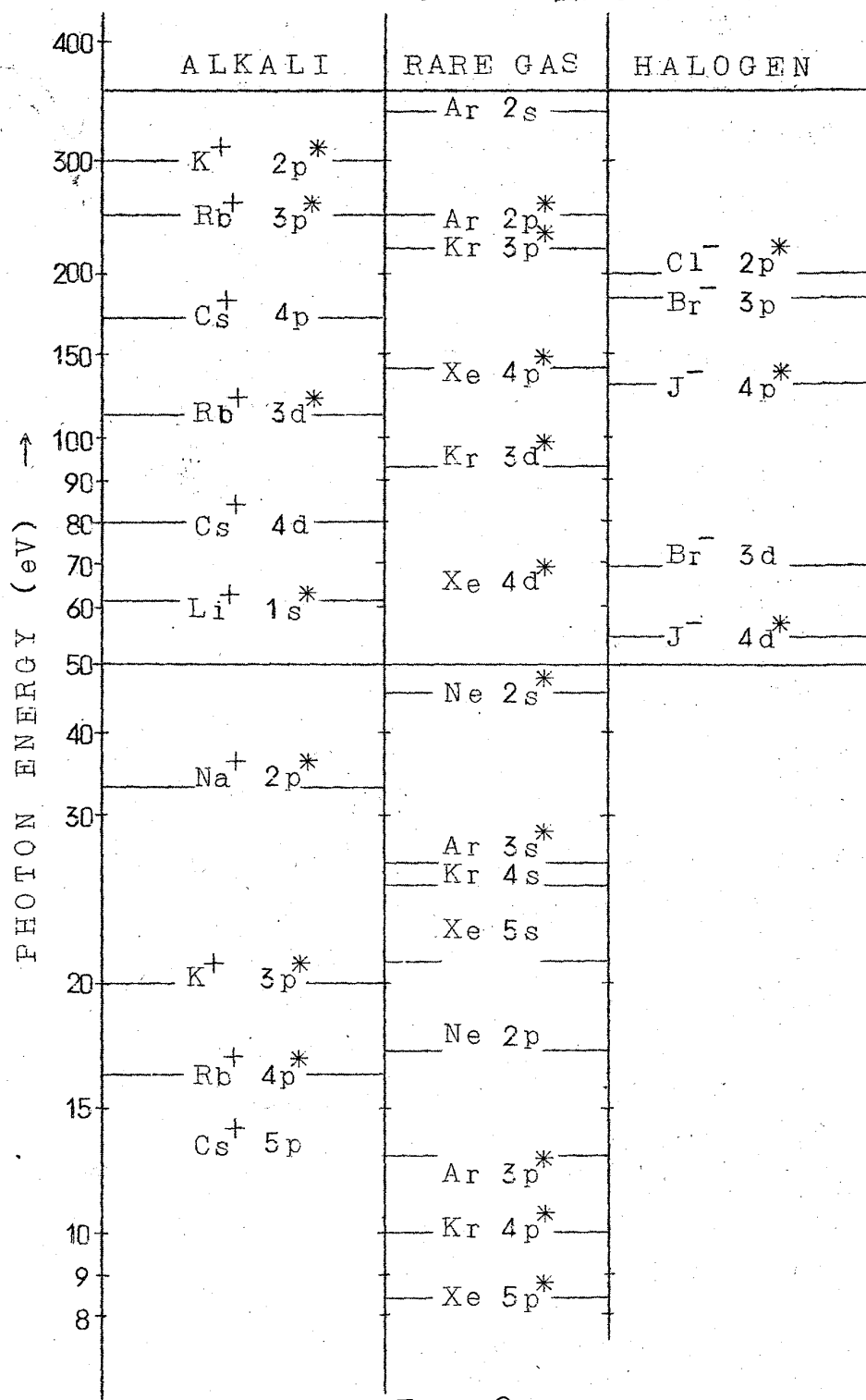


Fig. 2

稀ガス, アルカリ, ハロゲンの内殻準位

体の値にひとしくなるように規格化してある。65 eV にはじまる構造は 4d → np の吸収で, 第5図にその部分を拡大して示す。気体の場合は 4d¹⁰ 5s² 5p⁶ (¹S₀) から 4d⁹ 5s² 5p⁶ (²D_{5/2} 又は ²D_{3/2}) np (¹P₁) の2つの系

佐々木泰三

列への遷移に相当し、スピン軌道分裂の大きさは

$\Delta_{so} = 1.97 \text{ eV}$ である。80 eV 付近

の構造は $4d+5p$

の2電子吸収、

140 eV から $4p$ の吸収帯がはじまる。

$4p$ 吸収帯では気体の場合 $j = \frac{1}{2}$ が見えないのに

固体で出てくる。第5図の固体のスペクトルには $4d$

準位のスピーパー

トナーに対応する2組の Wannier

型励起子の系列があり、 $B \cdot C$, $B' \cdot C'$ がそれに当る。

低エネルギー側にはなれてごく弱い吸収 A がある。第6, 7図は Kr の

$3d$ 吸収帯で、励起子の2つの系列はより鮮明に見える。

バンド計算の結果によると

9) 10)

によると

結果

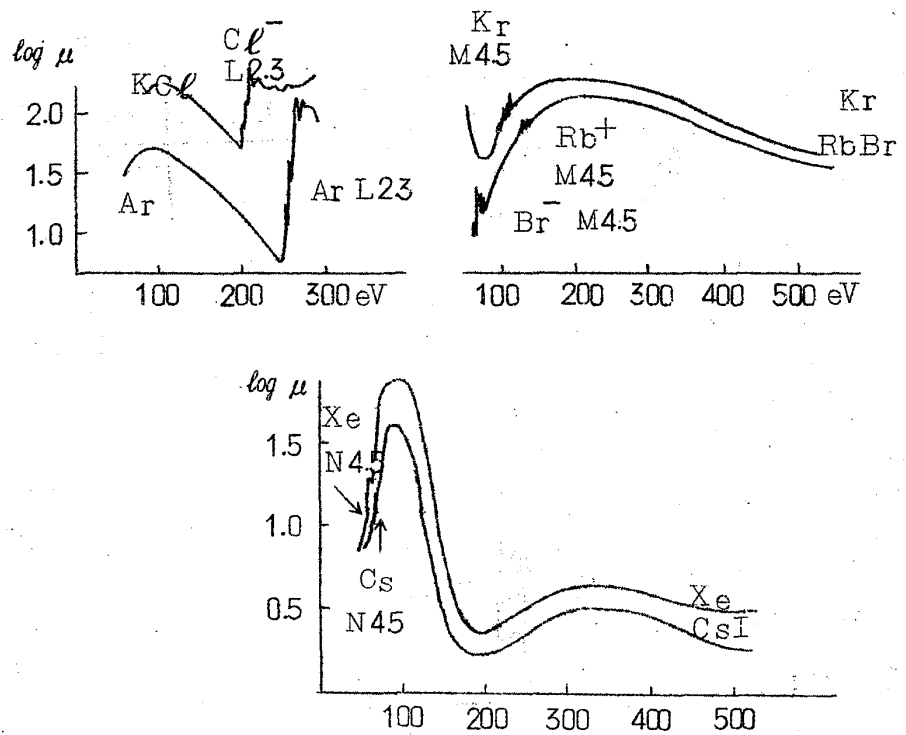


Fig. 3

稀ガスおよびそれらと同じ電子配置をもつアルカリハライドの吸収スペクトル²¹⁾

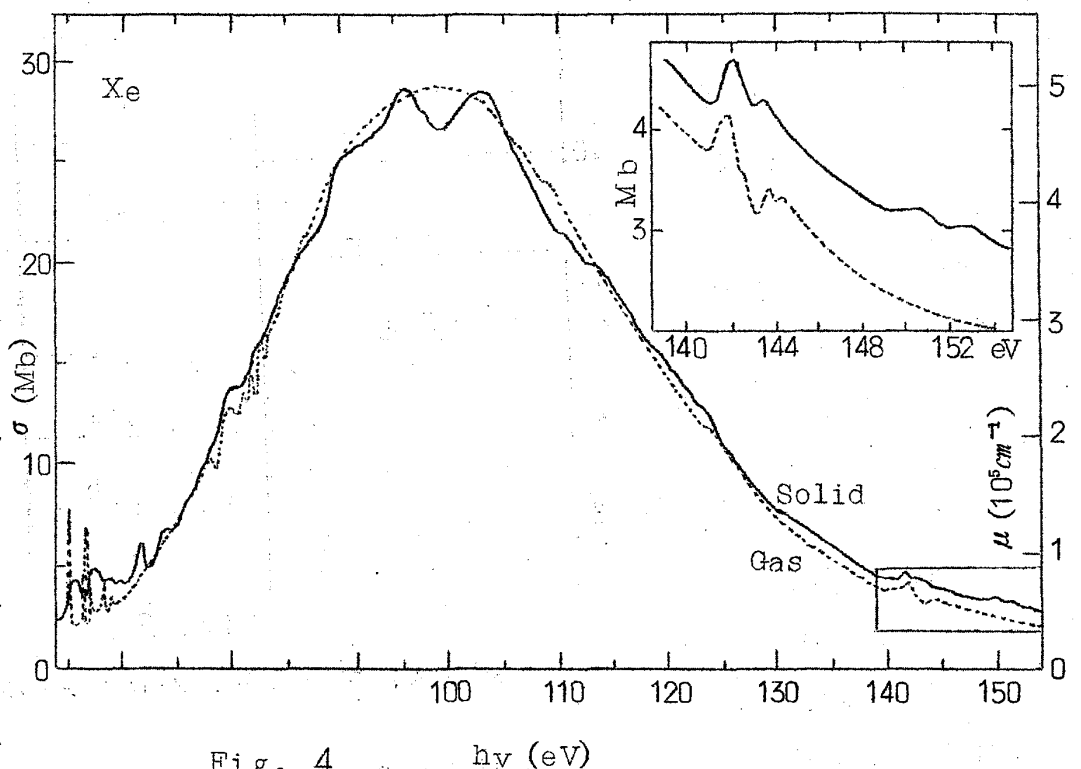


Fig. 4 hv (eV)

5) 6) 気体および固体 Xe の $4d$ 吸収帯

Kr, Xe 共に伝導帯の底は $\Gamma_1(\Gamma_6^+)$ で、一ばん低い odd parity の点はずつと上にあるので、d 準位からの遷移は吸収端で禁止遷移であり、AEC, B'C' は何れも第2種の励起子であろう。
 Elliott¹¹⁾ の公式

$$E = E_g - E_b / n^2,$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

但し $E_b = e^4 \mu / 2n^2 \epsilon$, $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ を用い B・C を $r=2, 3$ と仮定すると binding energy E_b , 吸収端のエネルギー E_0 , spin-orbit 分裂 Δ_{so} 等は第1表のようになる。

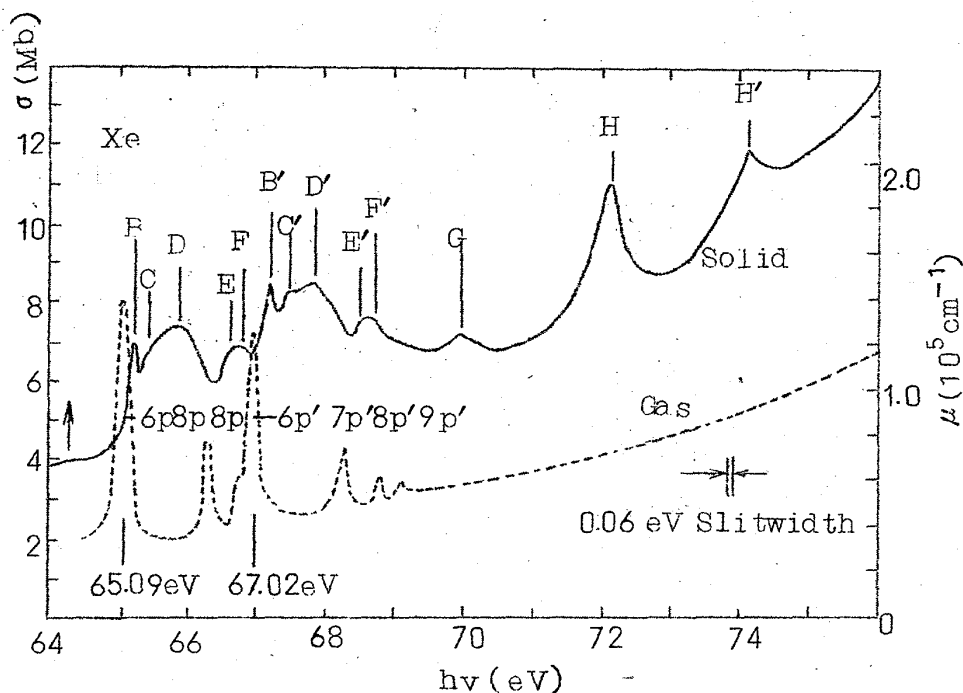


Fig. 5

気体および固体Xe の4d→np吸収帯^{5) 6)}

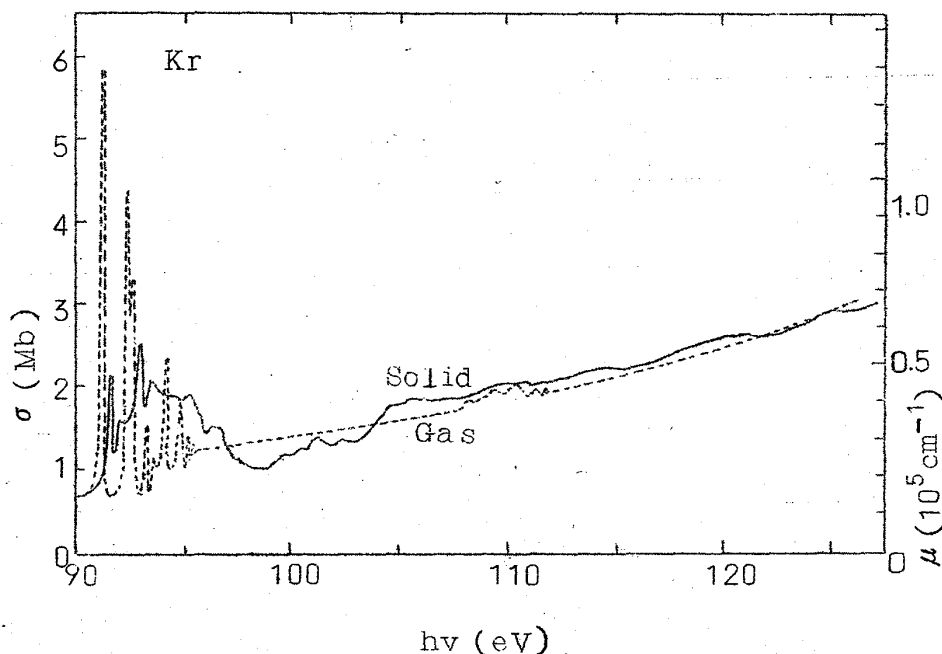


Fig. 6

気体および固体Kr の3d吸収帯^{6) 8)}

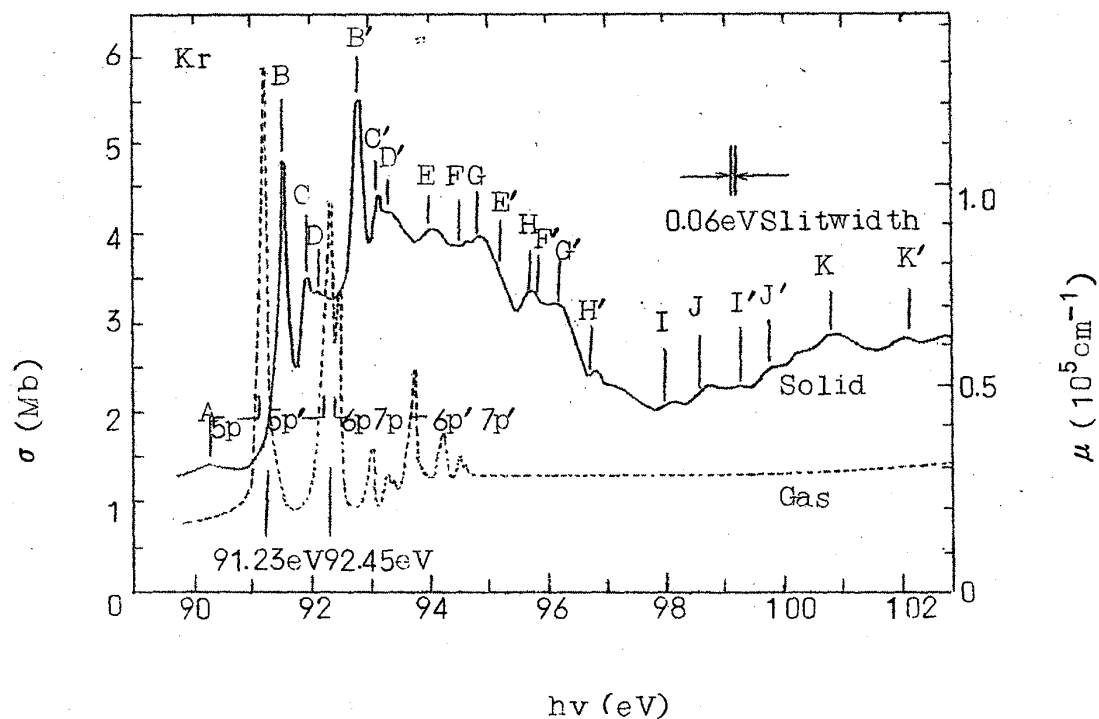


Fig. 7

気体および固体Kr の $3d \rightarrow np$ 吸収帯 ^{6) 8)}

第 1 表

	Kr 3d		Xe 4d	
j (core hole)	$3/2$	$1/2$	$3/2$	$1/2$
E_b	2.7	2.3	1.4	2.1
E_0	92.3	93.5	65.6	67.8
$\Delta_{s0}(\Delta_{s0.at})$	1.2(1.22)		2.2(1.97)	
A	90.28 ± 0.08		64.36 ± 0.08	
B	91.61 ± 0.04	92.90 ± 0.04	65.28 ± 0.04	67.24 ± 0.04
C	91.99 ± 0.04	93.22 ± 0.04	65.48 ± 0.05	67.53 ± 0.1
D	92.13 ± 0.05		65.87 ± 0.08	67.87 ± 0.05

K_r の価電子帯の $j = 3/2, 1/2$ に対する励起子の結合エネルギーは夫々 1.73, 1.52 eV であるが、この表の値は 2.7, 2.3 eV で、core hole の有効質量が大きいことを考慮すれば妥当な結果といえるが、B・C を $n=1, 2$ と仮定すると $E_b = 0.5, 0.4$ eV となり、不合理である。また振動子強度を比較すると、第1種励起子では $f(B)/f(C) = f(B')/f(C') = 8$ 、第2種では 2.6 となるはずであるが、実験値は 3.0 で、第2種励起子という解釈は支持される。従つてよわい吸収 A は結晶の不完全性等で禁止が解かれた結果生ずる $n=1$ のピークと考えられる。

その他 DESY のさいきんの報告によると、固体 Ar の $3p, 3s, 2p$ 準位からの吸収スペクトル^{7) 8)}、Ne の $2s$ 吸収帯⁸⁾ も測定されている。

b) アルカリハライド

アルカリハライドの軟 X 線吸収にあらわれる励起子についてはすでに多くの報告があり、¹²⁾ これらのスペクトルはまたさいきんバンド構造の計算が急速に進んだ結果、少くとも吸収端付近は次第に解釈が可能になつてきた。国内でのさいきんの発展は 10~40 eV の領域で K ハライドの $K^+ 3p$ および Rb ハライドの $Rb^+ 4p$ の吸収スペクトルが室温および液体窒素温度で測定され、また光電子放出の量子効率および電子のエネルギー分布が室温で測定されたことである。これと同時に DESY から K ハライドの 10~35 eV での光学定数測定¹³⁾、光電子放出¹⁴⁾、NaCl の $Na^+ 2p$ 吸収帯 (30~50 eV) での光電子放出の測定¹⁵⁾ が報告され、MURA の結果も出はじめた。¹⁶⁾ これらの詳細についてはこの研究会の1週間後に予定されている物性研短期研究会でとりあげられることになつていたので、¹⁷⁾ ここではとくに光電子放出のトピックスを簡単に紹介するに止める。

光電子放出が興味をひく理由は色々あるが、とくに軟 X 線領域では次のような点が問題になる。(1) 2 電子励起、(2) Auger 効果による励起子の消滅、(3) 電子親和力の効果。

我々にとつて当面最も興味があるのは 2 電子励起の問題で、話は 1965 年の Metzger によるアルカリハライドの吸収スペクトル $\mu(\omega)$ と光電子放出 $\eta(\omega)$ の測定¹⁸⁾ にさかのぼる。この実験で Metzger は多くのアルカリハライドで約 $2E_g$ の付近に η の minimum があらわれ、しかもそこにつよい吸収が

佐々木泰三

出ること、そしてこれが2電子励起によるものであらうと主張した。その後アルカリ塩化物の $\text{Cl}^- 2p$, Na ハライドの $\text{Na}^+ 2p$ などの吸収スペクトルで吸収端から約 E_g はなれた高エネルギー側に再びつよい吸収帯のはじまりが観測され、これに関して2電子励起（あるいは2励起子吸収）の可能性が議論された。¹⁵⁾ このうち NaCl に関しては Haeusel らが否定的な結果を報告している。

第8図はその結果で、一ばん上は $\mu(\omega)$, 下は $0 \sim -11\text{V}$ の Retarding potential をかけた光電流のスペクトルである。この結果で著しいことは、1. $\mu(\omega)$ と光電流スペクトルとの対応がきわめてよいこと、2. 励起子吸収（とくにE）で光電子のエネルギーが大きいこと、3. 問題のピークGはBのような高エネルギー成分をふくんでおらず、他のピークと同様に retard されて消えてゆく、という点である。

核研におけるKハライド, Rbハライドの $\mu(\omega)$, $\eta(\omega)$ ^{19) 20)} の測定の結果明らかになったことは、

1. この場合も $\mu(\omega)$ と $\eta(\omega)$ との対応はきわめてよく、Metzger の報告したような“2電子励起”の証拠は見出し難い、Metzger の $\eta(\omega)$ ($10 \sim 20\text{ eV}$) の絶対値は悪くないが、多くの構造を見落している。とくに Metzger の $\mu(\omega)$ の測定はでたらめで、殆んど再現

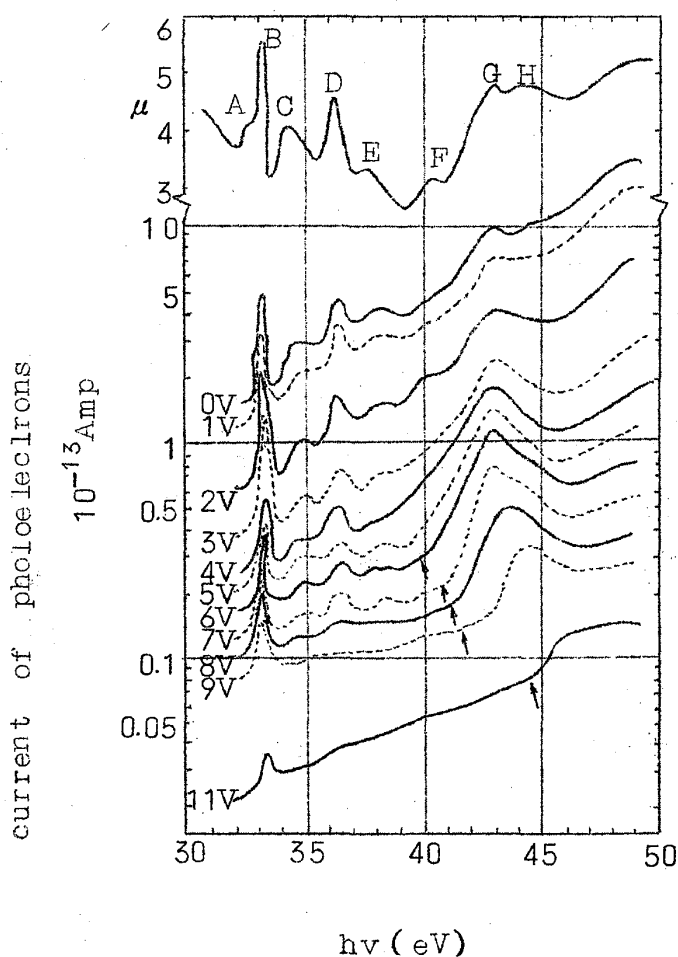


Fig. 8

NaCl の $\text{Na}^+ 2p$ 吸収スペクトルと
光電子放出スペクトル¹⁵⁾

されない。従つて彼のデータに基づいて2電子励起の議論をしても意味がない。

2. 価電子帯からの励起子吸収は光電子放出にほとんど寄与しないが、内殻準位の場合は例外なく $\eta(\omega)$ にもそれに相当する構造がでる。励起子はこの場合 Auger 効果によつて価電子帯の hole と伝導帯の高い所にある電子とに変わると考えられる。3. $E\omega > 2E_g$ で明らかに η の減少がおこり、 $E\omega > 2E_g + 2\chi$ (χ は電子親和力) では逆に急激な増加がみられる。これらは光電子が脱出過程で散乱されるため、この領域では光電子の運動エネルギーは低く、 η はしばしば1をこえる。このことは Retarded spectra によつても確認される。すなわち、コレクターに逆電圧をかけると、これらの散乱をうけた電子は消えてしまい、励起子の構造がきわだつてくる。

文 献

- 1) C.Kunz et al : DESY, F41-69/4, Oct. 1969
NBS Symposium, Nov. 3~6, 1969 ;
R.Haeusel ; DESY 69/26, July 1969 : Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 582.
- 2) A.Ejiri et al, to be published in Optics Commun.
- 3) K.Codling and R.P.Madden, Phys. Rev. 166 (1968) 559.
- 4) T.Sagawa et al. J.Phys. Soc. Japan 21 (1966) 2602.
- 5) R.Haeusel et al., Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 398: Xe
- 6) R.Haeusel et al., DESY 69/23, July 1969: Kr, Xe.
- 7) R.Haeusel et al., DESY 69/42, Oct. 1969: Ar
- 8) R.Haeusel et al., DESY F41-69/6, Oct. 1969,
Liège Conference on Molecular Spectroscopy, Sept. 1969: Ne, Ar, Kr, Xe.
- 9) W.B.Fowler, Phys. Rev. 132 (1963) 1591 : Kr
- 10) M.H.Reilly, J.Phys. Chem. Solids. 28 (1967) 2067: Xe
- 11) R.J.Elliott, Phys. Rev. 108 (1957) 1384.
- 12) 1968年までの Reviewとしては、たとえば 佐々木泰三, 応用物理 38 (1969) 196.

佐々木泰三・秋本興一

- 13) D.Blechs Schmidt et al., DESY 69/27, Aug. 1969
- 14) D.Blechs Schmidt et al., DESY 69/47, Nov. 1969
- 15) R.Haeusel et al., DESY 69/24, July 1969.
- 16) H.Fujita et al., Phys. Rev. Lett.
- 17) 物性研短期研究会「高エネルギー光物性（絶縁体の光学的性質）」
1970. 1月29-30日.
- 18) P.H.Metzger, J.Phys. Chem. Solids. 26 (1965) 1879
- 19) 齋藤¹⁷⁾ および, 江尻他, 物理学会. 昭 45. 4月. (1aTB4)
- 20) 佐々木他, 物理学会. 昭 45. 4月. (1aTB4)
- 21) T.M.Zimkina and A.P.Lukirskii, Sov. Phys-Solid
state, 7 (1965) 1170, 1175

二電子励起について

東大物性研 秋 元 興 一

半導体やイオン結晶の分光学的性質を説明するのに, Wannier 励起子の概念と有効質量方程式による取扱いが大きな成功を収めてきたが, 一方, それらの枠内では説明しきれない種々の多体効果が存在する。最近 SOR 分光で, その存否はともかく注目を浴びるようになった二電子励起もその一例である。この問題はすでに宮川氏 (1962) と Hermanson (1968) によつて, いずれも豊沢氏の electronic polaron モデルに基いて取扱われている。すなわち, フォトンによつて作られた電子・正孔対が結晶の分極場 (縦励起子から成るボソン場と考える) と相互作用してこれを分極する, という二次の過程によつて二電子励起状態に到ると考えられる。この相互作用を繰込んだ電子・正孔対に有効質量近似を適用し, 光吸収の遷移確率を求める。彼らは二つの 1s 励起子への遷移確率と, 一つの 1s 励起子へのそれとの比を計算しているが, 手法や近似の違いから評価の一致はみられて