

話題

内殻電子スペクトルの多電子効果について
Many Electron Effects on Core-Level Electron Spectroscopies

編・著 (京大院工) 河合潤

Edited and commented by Jun Kawai(Kyoto University)

(Received August 12 1997; accepted August 29 1997)

1997 年前半に表面分析研究会で問題になった点を明らかにするため、メーリングリストから主要部分を抜き出し、編集しました。なお、文章は編者の責任において改変しました。また、半角カタカナを用いた e-mail の文字化けを補うために、編者が相当に書き換えました。ある程度問題の本質が明らかになったとおもいます。これらの疑問点は、編者自身、高分解能蛍光 X 線や XPS に携わるようになったころに抱いた疑問と同じであり、現在も明らかになっていない事も多いので、それらを整理する事を本報告の目的としました。

1. 金属と酸化物の LMM オージェピーク
はどうして半値幅が異なるのか

名越(鋼管計測): 前回の金属材料分科会でされた、東工大の高橋先生の質問「Ag の MNN オージェが金属状態と(おそらく)イオン状態とで形状や M_5NN と M_4NN の強度比が異なるではないか?」について何かご存じの方はいらっしやいませんか? たとえば、Zn の LMM オージェを見てみると、酸化物のオージェピークがブロードなのに対して、(もちろんエネルギーも違うのですが) 金属 Zn のものはかなりシャープです。このようなオージェピーク形状の状態による違いに詳しい方はいらっしやらないでしょうか? [sasj-metal 12]

河合: 金属でも Ni-Cu, Pd-Ag 間で形状がバンド状から、原子状(多重項による鋭いピークがたくさん現れる)という変化があります。金属-酸化物という状態による変化と同じ原因であると考えられます。金属の原子番号依存性はバンド幅 W と d 空孔間のクーロン反発エネルギー U の大小で説明できる事が、Cini と Sawatzky によって提案されています(Cini-Sawatzky 理論)。 $W < U$ なら原子的、 $W > U$ ならバンド的なオージェピークになります。

References

- [1] R. Weissmann, K. Muller, Auger electron spectroscopy - A local probe for solid surfaces, Surf. Sci. Rep. 105 (1981) 251-309.
- [2] D. E. Ramaker, Auger spectroscopy as a probe of valence bonds and bands, in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV", Eds. R. Vanselow, R. Howe, Springer-Verlag, Berlin 1982 (Springer Series in Chemical Physics,

Vol. 20) pp. 19-50.

- [3] B. I. Dunlap et al., Auger lineshapes of solid surfaces - Atomic, bandlike, or something else?, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 556-560.
- [4] T. D. Thomas et al., Localized states in molecular Auger spectra, Chem. Phys. Lett. 81 (1981) 325.
- [5] D. D. Sarma et al. Importance of dynamical effects in determining the Auger spectral shape: $L_{23}-M_{45}M_{45}$ spectra of Fe, Co, and Cu, Phys. Rev. B48 (1993) 6822-6831.

高橋(東工大): Zn と Zn 酸化物の LMM ピークの違いをいくつか見せていただけるとうれしいです。Ag の MNNAuger ピーク (PHI のマニュアルによると M_5NN と M_4NN 遷移らしい) のうち片方のみが露骨に無くなるという現象も、Cini-Sawatzky 理論で説明つくのでしょうか?

コメント: 価電子帯を含んだ CVV (core-valence-valence) Auger スペクトルは、終状態で価電子帯に残された 2 個の空孔 VV 間のクーロン相互作用 (U) が全くなければ、価電子帯の電子状態密度のセルフコンボリューションに等しくなるはずですが、バンド幅を W とすれば、 $U \ll W$ ならセルフコンボリューションになります。 W は隣接するサイト間で電子のホッピングのしやすさをあらわしますから、電子が十分に非局在化していれば、セルフコンボリューションでスペクトルがあらわされるといえます。一方 $U \gg W$ の時には、電子は core 空孔のあった原子に局在し、固体中を自由に動き回れず、2 個の V 空孔のクーロン反発が効いてきます。このため下図に示したように、スペクトルはセルフコンボリューションであらわす事ができません。

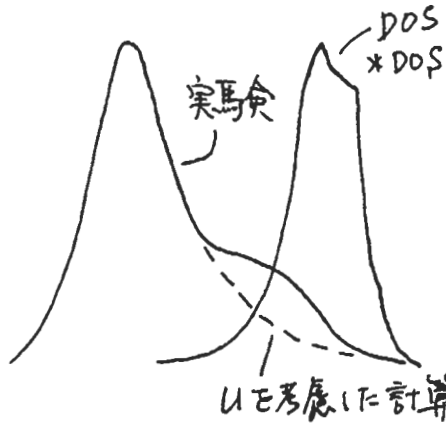


図1. CuM₁VV スペクトル([1]より).

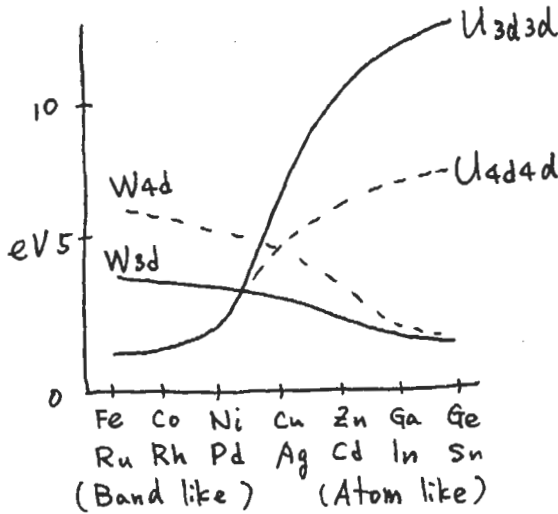


図2. UとWの関係([2]より).

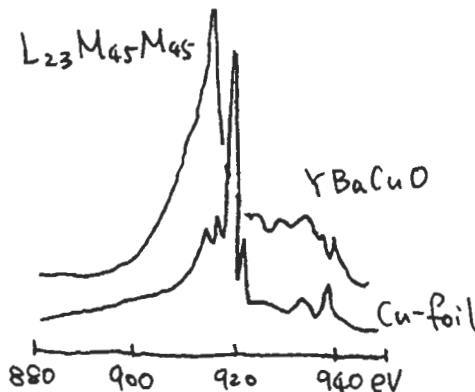


図3. Cu LMM AES のスペクトル形状変化
J. W. Rogers et al. "Thin Film Processing and Characterization of High-Temperature Superconductors", American Vacuum Soc. Ser.3, AIP (1988)より.

2. 混合原子価化合物の XPS について

名越: XPS のサテライトピークに関して教えてください。結合エネルギー E_B は、光電子放出における物質系の終状態 $E_f(N-1)$ と始状態 $E_i(N)$ のエネルギー差です (N と $N-1$ は電子数、 f と i はそれぞれ終状態と始状態を示す)。

$$E_B = E_f(N-1) - E_i(N)$$

たとえばマグネタイト Fe_3O_4 ではもともと+2価と+3価の鉄イオンが混在するとされています。しかし上式は全系のエネルギーであるので始状態のエネルギーは一つのはずです。そうすると Fe 2p スペクトルに+2価と+3価の鉄の光電子ピークが見られるのは、それぞれの鉄の 2p 電子を叩出した際の全系の終状態のエネルギーが異なるためということになります。しかし、基底状態の局所的な電子状態を考えると、+2価と+3価の鉄では軌道のエネルギーが異なるはずでそれが 2p ピークの結合エネルギー差に反映されているはずで、前者では終状態の差が、後者では始状態が+2価と+3価の鉄の化学シフトを生じることになります。2つは何が違うのでしょうか？

田沼(J エナジー): 始状態が2つあるが、そのエネルギー差がすごく小さいので縮重しており、内殻にホールができるとそれが現れる。これではダメですか？(配置間相互作用でいいようですが、Fe 系の論文は知りませんが)ご承知のように Ni の 6eV のサテライトは始状態に 0.6 個？(でしたか)のホールがあるとすれば説明できるというのが、ありましたよね。

城(電総研): $E_i(N)$ は電子が全部詰まった基底状態と考えるなら、そのエネルギーはある1つの値になるでしょう。終状態はどの電子をたたき出すかによるわけですから、電子を区別する添え字(終状態を区別する添え字)がもう一つ必要で、 $E_f(N-1, j)$ と書くべきでしょう。価数の違うイオンが混じっているなら、内殻である 2p に正孔ができたときのエネルギーはその価数によって異なります(正孔と価電子のクーロン力が異なるから)。つまり、観測されるエネルギーの差は正孔のある終状態の差によるのですが、その差の原因は正孔ができる前に決まって

いる価数によるから始状態を反映しているとい一般に解釈されているのだと思います。つまり、観測にかかるのは終状態のみで、(光電子と言う終状態だけを測定しているのだから当然)、光電子放出前の始状態で 2p 電子がどのようなエネルギー準位にあるかを直接知ることはできないというべきでしょう。

福島(無機材研):系の全電子エネルギーの「系」が混乱のもとであると思います。多くの本では、まず原子1個に対する始状態と終状態の系の全電子エネルギーの差が光電子の結合エネルギーとして「良い近似で」扱える、とし、ここから色々な議論へ発展させていきます。しかし、展開された議論がどういう「系」とった上での議論かをあまり親切に書かないため、混乱を生ずるのだと思われま。実際には、始状態は局所状態ですし、終状態も局所状態ですが、終状態は時間に依存してそのかかわる広がりが変わってきます。とくに終状態は周囲との時間依存した相互作用を反映しますので、化学状態をもっともよく反映します。したがって、始状態あるいは終状態をどの程度の大きさまで考慮するかで、議論が変わるはずで。

多くの場合、始状態は原子個々を考えるのではないかと思います。励起されていない、まったく穏やかなマグネタイトであっても、2価の鉄と3価の鉄の電子構造は違うはずで。したがって、始状態の系を試料全体にとってしまうと全電子エネルギーとしてとらえる場合区別が付かなくなります。始状態の系を鉄原子単独にとったり、あるいは鉄原子とその第二配位圏(そのなかに多分別の状態の鉄は入らない)までとった場合、始状態の系の全電子エネルギーは異なるでしょう。もっとも始状態効果といわれているのは、内殻にホールができた瞬間の原子内での緩和の影響(外部の原子との電荷のやりとり以外の成分)を指すのが普通でして、これは、原子一つ一つの系で考えるのが適当です。これに対して、原子内のホールに対する価電子帯を含めた緩和(原子外緩和)の影響が終状態効果というものになります。したがって、試料全体を系としてみた場合、2価の鉄が1つ励起された場合の試料全体の緩和と、3価の鉄が1つ励起された場合の試料全体の緩和の差が、二つの状態に対応した「光電子ピークの重心位置」の差ということになります。これには、始状態効果も終状態効果もコミで議論されています。この議論と、原子とその近傍の議論とは切り離して考えるべきでしょう。

田中(アルバックファイ):広川先生に次のようなコメントをもらいましたのでお知らせします。(半角カタカナが使用されていたため、文字の判読ができなかったため、変更しました編者)「 Fe_3O_4 」は逆スピネル構造の結晶で、 Fe^{3+} の1/2が酸素4配位の席(Aサイト)、残りの Fe^{3+} と Fe^{2+} が酸素6配位の席(Bサイト)にあります。B位置にある Fe^{2+} と Fe^{3+} は300Kで 1.1×10^{-9} secで電子を交換している。B位置のイオン間で電子の自由なやりとりがあり、それが電気伝導を担う。温度が上昇してホッピング時間が短くなるとメスバウワースペクトルは低い温度では Fe^{2+} と Fe^{3+} との区別があったものが、その区別がなくなる。この電子の自由なやりとりの時間はX線光電子放出に要する時間(10^{-16} sec)に比較して十分長いのでXPSではそれぞれの化学状態に対応したピークが出現するはずである。さらに配位数によってケミカルシフトが現れる事を考慮すれば、マグネタイト中の鉄 2p のスペクトルは3成分にピーク分離されるべきである。 Fe_3O_4 のFe2p付近は多電子励起サテライトが複雑に現れるため、 Fe^{2+} と Fe^{3+} に分離してしまうのは問題です。Phys. Rev. B14 (1976) 319, Solid State Comm. 15 (1974) 1877などが参考になるかもしれません。」とのことでした。

島田(物質研):光電子放出とBEについては城さんのおっしゃっているとおりだと思います。ただ、読んでいて「あれっ」と感じたのですが、始状態、終状態の表現で、terminologyとしては福島さんがおっしゃっているような使い方が通常ではないでしょうか? Constant Initial Stateは光電子放出後を、Constant Final Stateはオージェ電子放出後の状態を取り扱ったスペクトルのことですよ。

コメント:この問題に関しては、編者も1990年ころから問題意識を持ち、様々な研究を行いました。河合、奥、二瓶:混合原子価遷移金属化合物のX線光電子スペクトル、X線分析の進歩、Vol.21, pp.149-167 (1990)。奥、広川は古くからこの問題に取り組み(J. Solid State Chem. 30, 45 (1979)) Fe_3O_4 のFe2pスペクトルが $\text{Fe}^{3+}[\text{CoFe}^{3+}]_4$ と $\text{Fe}_2^{2+}\text{SiO}_4$ のスペクトルを2:1で足しあわせる事によって再現できる事を示しています。Feの内殻空孔状態を計算してみると、強い配位子場の化合物(鉄シアノ錯体など共有結合性の強い化合物)は基底状態と

内殻空孔状態で価電子配置の変化はないが、弱い配位子の化合物(酸化物などイオン結合性の強いもの)では、内殻空孔の正電荷が酸素(配位子)の p 電子を空いた d 空孔へと引っ張り込み(電荷移動)価電子配置が変化することがわかりました。XPS で遷移金属酸化物の化学状態を分析する場合には、このような効果を考慮しなければなりません。もちろん分子軌道計算では、最もエネルギーの低い状態のみを計算するので、実際に観測されるスペクトルは、たとえば 1s 空孔状態では(2p 空孔状態でも同じ)以下のような配置間相互作用としてあらわされる重ねあわせの状態が測定されていることに注意する必要があります。

$$|FeO2p^{-1}\rangle = C_1|Fe2p^5 3d^7 O2p^{35}\rangle \text{ major} + C_2|Fe2p^5 3d^6 O2p^{36}\rangle \text{ minor}$$

$$|Fe_2O_3 2p^{-1}\rangle = C_1|Fe2p^5 3d^7 O2p^{34}\rangle \text{ major} + C_2|Fe2p^5 3d^6 O2p^{35}\rangle \text{ minor} + C_3|Fe2p^5 3d^5 O2p^{36}\rangle \text{ minor}$$

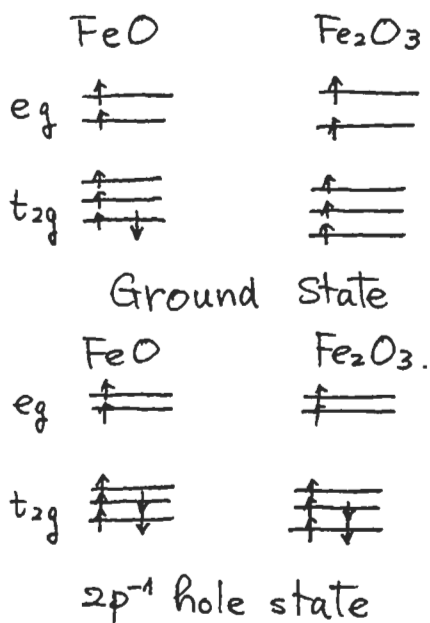


図1. FeOとFe₂O₃の基底状態と2p空孔状態の時の3d電子配置。J. Kawai et al. Phys. Rev. B50, 11347-11354 (1994)より。

3. Shake-off (-up) サテライトとエネルギー・ロスとの違いについて

名越: XPS のサテライトピークに関して教えてください。シェークアップ(オフ)サテライトと、光電子によるエネルギー損失構造とはどう違うのでしょうか？前者は光電子放出と同時に起こるため光電子放出の際の全エネルギーを考慮しなくてはならず、後者は電子線のエネルギー損失と基本的に同じであるため、やはり両者は違うような気がします。区別できるのでしょうか？このようなことを調べた文献があれば教えてください。たとえば、グラファイトなどの1sスペクトルに見られるππ*の約6eVのピークはシェークアップサテライトなのでしょうか？光電子によるエネルギー損失なのでしょうか？

田沼: これはむずかしいですね。両者の最大の違いはピークのはばと繰り返しではないでしょうか。エネルギー損失ならばご承知のようにn=1,2,3が原理的にはあります。また、プラズマ振動は他の励起をつうじてその振動エネルギーが散逸するので、一般にピークがブロードになります。こう考えて区別できそうな気がしたのですが、もっとも配置間相互作用でもこの描像は可能です。最近の論文を読みますとプラズモン励起も配置間相互作用で扱うことも可能なようです。密度汎関数法では実際にエネルギー損失がプラズモンのところも計算されています。(Density Functional Theory of Molecule, Cluster, and Solids, D. E. Ellis (Ed.) p.189 プラズモンは集団励起、配置間相互作用では個別励起といってもしたがって、両者には明確な差はないようです。結局多電子効果なので、個別励起である配置間相互作用でも原理的には複数の外殻電子の効果を入れれば説明は可能になります(プラズモンの)したがって、プラズモンサテライトとして両者を区別しない。というのはどうでしょうか。役に立たないかもしれませんが。ご容赦下さい。

こんな論文がありました。Theoretical and experimental studies on the electronic structure of M₂O₃ (M =Ti, V, Cr, Mn, Fe) compounds by systematic analysis of high-energy spectroscopy, J. Electron Spectrosc. 83 (1997) 9-20です。XPSのサテライトを扱っていますが、チャージトランスファーで解釈しています。CTが電子の配置間相互作用で説明できるのかどうかは良く分かりませんが。(従来のスレーター行列を拡張する意味でなく、たくさんの波動関数で表すという意味でならこ

れもその一部と思うのですが、細かい点は不明です)参考になれば幸いです。

城:よく使われる光電子放出のモデルは 3-step model で説明されます。

(1)光による励起による正孔の出現, (2)励起された電子が原子を離れて固体中を運動, (3)固体から脱出して検出器に到達。(1)の確率の行列要素は

〈終状態 | 光と電子の相互作用の
ハミルトニアン | 始状態〉

でしょうが、終状態の中に余分な励起が含まれている形で表わされるのがサテライト、(2)の過程で生じるのが普通のエネルギー損失、と区別されていると思います。したがって、内殻ピークの側にしか現れないのがサテライト、ほかのピーク(オージェピーク)の側にも現れるのはエネルギー損失によると考えられると思います。

光電子ピークについていえば、関与する励起エネルギーが同じなら、この二つの過程は同じ位置に損失ピークを与えると予想されます。

プラズモンを励起する場合にはこの二つの寄与の存在が指摘されており[1]、それによると、これら二つの過程は多重励起の場合の確率が異なるので区別されると考えられています。わたしがここ数年取り組んでいるバックグラウンド解析は(2)の過程のエネルギー損失関数を求める試みなので、(1)と(2)の分離が可能かどうか、アルミニウムのプラズモンについて、当方のバックグラウンド解析を試みましたが、理論の予想と違った結果となってしまいました[2]。この原因の一つとして、アルミニウムの試料は清浄表面ではなく、酸化物が存在するために、うまく解析できなかったのではと考えています。きれいなスペクトルがあれば、もう少し面白いことができると思います。

ところで波動関数は一般に無限遠まで広がっているのが建前ですから、厳密な取り扱いでは終状態には(2)と(3)も含まれてしまうでしょう。したがって、サテライトとエネルギー損失の境界には曖昧なところがあると思います。それとも、上記の多重励起の確率によって完全に区別できるのででしょうか。

References

- [1] S. Hüfner "Photoelectron Spectroscopy" 2nd Ed. Solid-State Sciences 82, Springer (1996).
- [2] 城「XPS 光電子ピークのプラズモンサテライト形状と強度」1996 春応物予稿集 Vol.2 pp.621

福島:シェークアップ(オフ)サテライトとは、光電子が原子外に出るときに他の準位の電子を動かす(シェークアップ)あるいは一緒につれて出る(シェークオフ)為に原子の内外に緩和が起こり、エネルギー変化が起こるために観測されるものです。エネルギー損失構造とは、原子から飛び出した光電子が試料の外へ脱出する過程で、周囲の原子の価電子を励起することによって生ずる構造です。区別できる場合とできない場合があります。固体の場合ですと、難しい場合が多いのではないのでしょうか。時々文献を見かけますが不勉強にしてあまりよく知りません。グラファイトなどの 1s スペクトルに見られる $\pi\pi^*$ の約 6 eV のピークは、シェークアップサテライトと一般にはいわれています。しかし、損失構造がどの程度かぶっているかはわかりません。

田中:広川先生に次のようなコメントをもらいましたのでお知らせします。

Beamson と Briggs の有機物に関する XPS handbook の取扱いは、 $\pi\pi^*$ shake-up と呼んでいる約 6eV のところにある小さなピーク部分にも、更に微細構造があるという形でカーブフィッティングを実施しています。確かに、やたらに S/N を上げて測定してみたときにスペクトルを拡大して見ると、ピークが一つだけであるとは思われない非対称な形をしています。 $\pi\pi^*$ shake-up だけの寄与であるならば C-C からに相当するピークは一つだけで複雑な構造にはならないはずかと思われるのですが、その他のピークもあると考えると、 $\pi\pi^*$ shake-up の過程だけでなく、プラズモン損失の様な過程も寄与して最終的なスペクトルになっていると表現すれば良く説明できるように思います。

島田:shake up (off) satellite と energy loss について

(以下の「終状態」は城さんの定義とします)これも城さんの話でよくわかります。

光による励起による正孔の出現の確率の行列要素が〈終状態 | 光と電子の相互作用のハミルトニアン | 始状態〉として、この「終状態」の lifetime によってスペクトルの幅が決まることとなります。もし、shake up が(オージェ崩壊のように十分遅い)内殻空孔状態の緩和過程としてとらえられるならば、shake up の有無は光電子ピークの線幅に影響しないでしょう。しかし、城さん、福島さんのお話では shake up は光電子と同じ時間レベルの過程ということですから、shake

up があつたときは「終状態」には内殻に加えて価電子帯にもホールがあるわけですから、当然緩和時間が短くなりピーク幅が広がる(いわゆる lifetime broadening)はずです。さて、ここで質問ですが、この lifetime broadening は shake up サテライトのみに影響するのでしょうか？もし、主ピークの線幅も広がるようでしたら、エネルギー損失ピーク(こちらは明らかに lifetime broadening はないでしょう)と区別できるような気もするのですが。

私は炭素 1s について詳しいわけではないのですが C1s のプラズモン損失によるピークは 20-30eV 高い(BE 表示で)領域にあらわれるという論文があると聞きました。私が読んでいるわけではないのですが、一応紹介します。

F. Bechstedt ほか, J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom., **31**, 131 (1983).

福島: 島田さん、ご教示ありがとうございます。有機物分析をXPSでよくやっていた頃、 π - π^* のサテライトをよく利用しておりました。この関連で論文を書いたとき、ふっと不安になって手抜きで少々調べてみたのですがあまりよくわからなかった事があつたのです。バックグラウンド(あるいはテーリング)では、プロズモン・ロスでも色々議論が出ていまして、概論すら私はあまりついていっていません。ただ、最近では、バルクプラズモンよりもサーフェスの影響の方が強く出ているケースの方が多いのではないかという気もしております。

さて、lifetime の件ですが、主ピークの線幅というのが「主ピークの中の微細構造...パラサイト...も含めてトータルで観測した場合の幅」なのか、「もっとも基本となる、ある準位から1個電子が放出された時の(例えば閉殻構造の自由原子のある準位から1個だけ電子が放出されるというような)1成分の幅」なのか、どっちでしょう。私が親しんでいる定義は、lifetime という後者の方なのですね。マルチホールの状況ですと、線の位置がそもそも変化しますから、サテライトの幅が広がって観測されるのはその通りだと思います。すなわち、「主ピークといわれているもの」の内に隠れているサテライト成分の幅も変化するでしょうから、結果として主ピークが広がって観測されても不思議はないと思います。結局、主ピークの定義の問題でして、本質的な議論ではないかもしれません。しかし、「lifetime broadening は shake up サテライトのみに影響するか」というご質問が、なんとなく

はつきりしなかつたものですから。

このあたりの問題は、別の面から興味があります。すなわち、測定されたスペクトルの微細構造の議論を行うとき、ある幅をもった単一成分ピークの形状を仮定してスペクトルを(カーブフィッティング等で)成分に分解する事はよくやられています。この場合、特にバックグラウンドの解析で気になりますが、仮定されている成分ピークの幅が物理的に正しいモデルかどうかという問題があるのです。是非、どなたかアドバイスを頂ければと思います。

島田: 私の問いかけが不完全だったので、具体的な例として Cu^{2+} の 2p の場合を考えてみましょう。Cu は 2+になると 3d が最高被占軌道になるため、2p 電子放出時に主ピークより数 eV 高エネルギー側にサテライトが表れます。これは一般的に 3d 電子が絡んだ shake up と言われていますが(異論もあるようです)、主ピークとはほとんど重なっていません。このピークの線幅は酸化物であるため、Cu メタルより当然広いのですが、さて shake up による影響があるのか、ないのかという疑問です。shake up のない Cu^+ より線幅が広いのはそのためもあるのでしょうか？

城: ご存知とは思いますが、Okada & Kotani の一連の論文で、金属の multiplet splitting が議論されており、その結果はスペクトル(幅、形状)を大変良く再現したとの印象を持ったので、幅の広がりや終状態が色々混じっているためだとずっと思っていたのですが、必ずしも決着がついたわけではないのですか。彼らの仕事は今、どのくらい受け入れられているのでしょうか。

彼らに抛れば、金属の回りの対称性、配位子との相互作用の強さによってスペクトルの形状は大きく変わります。ある条件のときには銅酸化物の2価のスペクトルを非常によく再現します。K. Okada & A. Kotani, "Multiplet structure in core-level XPS of high-Tc Material La_2CuO_4 and related Cu-compounds", J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **52** (1990) 313.

福島: 2価の Cu 2p の数 eV 高エネルギー側のサテライトということですが...例えば2価の Cu $2p_{3/2}$ のスペクトルは、背の高いシャープなピークが高エネルギーがわにテイリングしていて、そのピークより約 10eV 上に(場合によっては二つ山にも見える)幅の広いピークが存在しますね。おっしゃっているサテライトとは、テイリングの部

分でしょうか？それとも、約 10eV 程度高エネルギーに存在する幅の広いピークの事でしょうか。

このシャープな(テイリングのある)ピークもブロードなピークも、(この 6,7 年は、2p に生じたホールが緩和したとき、周囲の原子にホールが逃げた場合がシャープなピークに対応し、ホールが逃げない場合がブロードなピークに対応する説が一般的になっていますね。いわゆる電荷移動の理論です。)、いずれも単一成分ではなく、複数の成分を持っています。これは、3d がもはや閉殻ではないために終状態として多重項を考慮せねばならないことによります。

lifetime と言った場合、このそれぞれの項一つ一つが持つ幅にきてくるものと私は理解しておりました。見かけのピークの幅はこれらの項のエネルギー間隔と項の寄与(各項成分の強度)で決まるものであるかと思っていたのですが。

名越: Cu²⁺ の 2p のサテライトは shake up ではなく城さんがおっしゃっているように、O2p からの電荷移動を伴うものとそうでないものの遮蔽効果の違いによるというのが最近ではかなり受け入れられているのではないかと思っておりますが、いかがですか？(ちなみに希土類酸化物も)。小谷先生や藤森先生らのグループの最近の論文を見ると他の 3d 遷移金属化合物も同様に取り扱われているみたいです。Cu²⁺ の 2p のサテライトとメインピークの幅が広く構造を有しているのは、やはり城さんがおっしゃるように multiplet splitting であると「電子の分光」に書いてあったと思います。

グラファイトの C 1s と EELS スペクトルを比較しました。どちらにも 6 eV 位に結構鋭いピークが観測されます。EELS のほうは田沼さんがおっしゃっているとうりの特徴を有していました。ただし XPS の方が約 6eV のピークの強度が弱いように感じました。これは C 1s の非対称な裾野にオーバーラップしているためかもしれません。

島田: Cu2p の具体例を出したのがよけい複雑な話になってしまいました。

私が言いたかったのはこのブロードなピークです。周囲の原子(配位子)にホールが逃げるとことは逆に、配位子(L)の電子が空いた 3d 軌道に入ったということですね。つまり、終状態としてシャープな方は 3d¹⁰L、ブロードな方が 3d⁹ ですね。確かに配位子からの電荷移動ですね。しかし、これは shake up とはいわないのでしょうか？確かに、元々の shake up の

意味は価電子帯の電子が空軌道に遷移するエネルギー分だけロスする、つまり、BE 表示では高エネルギー側にピークがあらわれるので反対向きですね。NTS 出版の「表面科学の基礎と応用」では上記状況を把握してなお shake up としています。もともと、名越さんがおっしゃっているように二つのピークのエネルギー差が軌道エネルギーの差を反映しているのではなく、screening effect の差によるのであれば元来の定義からははずれますね。いずれにしても、Cu2p は適切な例ではありませんでした。もうしわけありません。

確かに閉殻系、3d 遷移金属系では話が複雑なので、話を元へ戻して C1s を例に取ります。この場合はだいぶ単純ではないかと思いますが、5-6eV 高エネルギー側に見られるピークが π-π* による shake up だとしたら、これが原因で C1s ピークの線幅は広がっているのでしょうか？

福島さんがおっしゃっているように、lifetime は一つ一つの遷移について lifetime broadening があるわけですが、C1s だと overall な線幅にも効いてくると思います。もう少し補足しますと、単純な光電子ピークを curve fitting するとたいいていの場合 Gauss 幅が支配的ですが、Al KLL などを fitting すると Lorentz 幅が支配的になります。これはオージェ電子放出後の lifetime によると思っていたのですがいかがでしょうか？

長ったらしくなりましたが直接福島さんの「主ピークの線幅というのが、『主ピークの中の微細構造も含めてトータルで観測した場合の幅』なのか、『もともと基本となる、ある準位から1個電子が放出された時の(例えば閉殻構造の自由原子のある準位から1個だけ電子が放出されるというような)1成分の幅』なのか」との問いの答えは、後者なのです。なんだか議論しているうちに答えがなんとなく、「この線幅は影響を受けない」という気がしてきたのですがいかがでしょうか？

福島: Cu 2p のブロードなピークですが、名越さん・城さんのおっしゃるところの screening effect の差によるもので、しかもこれは周囲からチャージが流れ込まない場合に対応する(電荷移動が起こっていない)場合に対応するピークです。したがって、電荷移動過程が生じた場合のピーク(島田さんおっしゃるところの Shake up サテライト)はシャープな方(島田さんおっしゃるところの主線)であることが、理論の示すところ。1994 年には、小谷先生達はこの理論

の応用を Ti にまで広げており、(K. Okada, T. Uozumi & A. Kotani; J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1994) 3176) 遷移金属元素全体のスペクトルの理論としてかなり認められている様です。

Shake up 過程とは、内殻電子が励起されることによって急激な有効電荷の変化(ポテンシャルの変化)が生じたとき、外殻あるいは価電子帯の電子がそれを感じて励起準位へ遷移する現象のことと定義されるのが通常です。したがって、Shake up 過程には、励起された内殻電子の他に「励起準位へ遷移する浅い準位の電子」があるはずですが、電荷移動過程ではそれがありません。したがって、私はこれを Shake up 過程に含めることには疑問がありますね。

たとえグラファイトの C 1s でも、あるいはポリエチレンの様なものの C 1s でも、実は内部構造があります。振動準位による内部構造ですね。ですから、本来の 1s ピークはわずかにテイリングした非対称型になるはずですが、光電子ピークをフィッティングすると多くが(というか、カーボンとかシリコンなど低 BE 側のピークでは)たしかにガウス型の成分がよくあいます。しかし、高 BE 側ですとスズの広がったピークでも結果は良い様に見えることが多々あります。これは、測定するピークの形状を決めているの原因として、本来の自然幅だけではなく、バックグラウンドや種々の散乱過程、および装置関数の寄与が大きいからです。lifetime 自体は、基本的に exponential decay です。ピーク形状はその Fourier 変換対の形状である Lorentz 関数になります。したがって、理想的な測定条件では、光電子ピークでも Auger ピークでも単一成分のピークの形状は Lorentz 関数類似のはずです。これに(lifetime 以外の)様々な影響が加わってピークが変形していくわけです。ちなみに、観測されるピークの単一成分が Gaussian ライクになる場合としては、気体からの発光線のドブラー幅などがそうですね。では、なぜ XPS のピークが Gaussian ライクになるのかは、私にはあやふやな説明しかできませんので、特に装置関数などに強い方に解説をお譲りいたします。

私の結論は、「lifetime による線幅は影響を受けない」です。微細構造成分は、化学状態や励起条件などによって影響を受けるため、位置や強度を変えます。また、散乱過程はそれに特徴的なピーク幅を示します。それらの複合したものが主線の線幅ですから、見かけ上影響を受けている様に見える場合もあるでしょう。しかし、「lifetime による線幅」までが変わるとは考えに

くいというのが、私の考えです。

城: Cu 2p サテライトの話が続いたので、ついでに関連した話を。

以前、高温超伝導体薄膜の作製と、XPS による評価をやっていたのですが、成膜に失敗して、ひどくダメージの入った膜(ECR タイプの酸素源をつかっていました)を分析すると、著しく歪んだ形の スペクトルが取れることができました。いわゆる「主ピーク」と「サテライト」が同じくらいの強度(高さ)に見え、また、ピークの幅も太かったように記憶しています。Okada & Kotani によると、配位子の対称性によっては形状がじっさいかなり変わることが、予想されていますが、このようなスペクトルを目撃したことのある方はおられませんか。

河合: Cu2p サテライトについて議論されているようですので、自分の仕事の宣伝臭くなりますが、いくつか気づいた点を書きます。

CTが顕著に現れるのは、Mn 以降の high-spin 化合物ですが、Co は酸化物が通常 Low spin です。 (他の元素はたいてい high spin), LaCoO₃ 等の触媒のスペクトルの解釈には、やや注意が必要です。(多分出版されている LaCoO₃ のスペクトル解釈は 1996 年以前のもの怪しい。特に Low spin—High spin の転移温度を内殻スペクトルから議論したもの)

[1]河合, 後期遷移金属化合物の X 線光電子スペクトル, ぶんせき, pp.919-920(1992)

[2]Kawai, Suzuki, Adachi, Spin flip of 3d electrons due to core electron photoionization, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 78, pp.79-82 (1996).

主ピークとサテライトが同じ程度に強いものに、CuSO₄ が有ります。CuSO₄ に関しては、理論計算はないと思います。またアセチルアセトナート Cu(acac)₂ もサテライトが強く、明確に 2 本に別れます。

[3]Okada, Kawai, Kotani, Triple-peak feature of Cu 2p x-ray-photoemission spectrum in copper acetylacetonate, Phys. Rev. B48, 10733 (1993).

名越:ところで、「high-Tc の Cu2p スペクトルの、サテライト/メインピーク強度比が小さい方が Tc が高いようだ」というのは私も経験的に感じたことがあります。最近あまりこの手の議論を聞いたことがありません。現在、「サテライト/メインピーク強度比が小さい方が Tc が高い」は受け入れられているのでしょうか? これを確かめたよ

うな実験結果はあるのでしょうか？もしご存じでしたらお教えてください。

[1] 河合潤他: 混合原子価遷移金属化合物の X 線光電子スペクトル, 「X 線分析の進歩」 Vol.21, 149 (1990) (編者註: この論文に「high-Tc の Cu2p スペクトルの、サテライト/メインピーク強度比が小さい方が Tc が高いようだ」という事が書いてある.)

コメント: lifetime に関するコメントですが, Okada & Kotani はスペクトルの計算において, 多重項のそれぞれの成分が微妙に lifetime が変化する点を考慮して自然幅をつけています. 価電子帯のスペクトル線幅はフェルミエネルギーの近くでは空孔の寿命が長く, 深くなるに従い寿命が短くなりますから, 20eV 程度の範囲内でも, 1 次関数で寿命線幅を変化させたりもします. 同じ系列でもスペクトル強度は多重度であらわせますが, 線幅に関する議論は大変難しく, たとえば, $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ が高さは同じで線幅が $K\alpha_1$ の方が $K\alpha_2$ の 2 倍にはなぜならないか? という疑問に即答できる理論屋はいないと思います. この点に関しては, ランダウ・リフシッツの「相対論的量子力学」の中でも特に注意が必要と脚注にあります. X 線の吸収と発光では ΔE と $\Delta E'$ との違いがあるので注意が必要です. 光電子放出は 10^{-14} - 10^{-16} sec, プラズモンは 10^{-16} sec, Auger より Coster-Kronig の方が遷移時間は短いなど大体の目安になります.

フォノンあるいは分子振動によって XPS 線幅は変化しますが, 特に軽元素の場合には温度の効果は顕著です. 具体例は, H. Siegbahn et al. Handbuch der Physik, Vol.31, Korpuskeln und Strahlung in Materie I, Springer-Verlag, Berlin, 1982, pp. 215-467 に Citrin の研究などが出ています.

Citrin ら("Phonon Broadening of X-Ray Photoemission Linewidth", Phys. Rev. Lett. 33, 965 (1974)) は 300K から 500K で KI 中の $K2p_{3/2}$ を測定し, 300K では 0.99eV の半値幅が 500K で 1.13eV になることを観測しています.

ポリアセチレンのサテライトをソリトンとして解釈しようという試みも有ります.

Cu(II)2p のサテライト(高結合エネルギー側)とメインライン(低結合エネルギー側)は, それぞれ, poorly screened state $|3d^9\rangle$ と well screened state $|3d^{10}L^{-1}\rangle$ に対応しており, shake-up という用語は誤解を招くので使わない方が良いと思われます. ただし分子軌道まで

拡張して考えれば, shake-up とも(より正確には shake-down)解釈できます. $|3d^9\rangle$ の方は交換相互作用によって準位が分裂し, エネルギー差が小さいので, 統計多重度の強度比のスペクトルが現れますが, $|3d^{10}L^{-1}\rangle$ の方は交換相互作用による分裂は一応無視できると考えられます. ただし, $|3d^{10}L^{-1}\rangle$ と表記しても実際には基底状態の 1 電子波動関数 $3\tilde{d}$, \tilde{L} を用いて書き直せば,

$$|3d^{10}L^{-1}\rangle = C_1|3\tilde{d}^9\rangle + C_2|3\tilde{d}^{10}\tilde{L}^{-1}\rangle,$$

(ここで $|C_1|^2 \ll |C_2|^2$, とあらわせるので, 必ずしも交換相互作用分裂が無いともいえないことに注意する必要があります. このような電荷移動は, Mn—Cu の後期遷移金属化合物と La—Nd の前期希土類で重要です. なぜなら Mn から Cu では, 内殻に空孔ができると同時に, 空孔のある 3d 軌道が, 隣接原子の 2p 軌道より深くなるからです. 前期希土類も同じです.)

[1] 河合, 後期遷移金属化合物の X 線光電子スペクトル, ぶんせき, 1992 年 11 月 pp. 919-920.

[2] 河合, X 線光電子スペクトルのサテライト: 希土類化合物および吸着系, X 線分析の進歩, Vol.22, pp. 145—159 (1991).

プラズモンロスピークは, 本当に光電子が固体(金属)中を輸送されてゆくうちに, プラズモンを励起する事によって生じるのでしょうか? 入射 X 線は横波ですから, プラズモン(縦波)と相互作用しない事は確かです. 光電子が放出される事によって, 原子のポテンシャルが変化し, その振動がプラズマ振動を励起すると考えてはいけませんか? 近藤淳「金属電子論」裳華房によると, 「X 線が内殻電子を伝導帯にたたき上げた瞬間には, 内殻電子の抜けたあとには 1 価の正電荷を帯び, クーロン力を伝導電子におよぼす. これに対して伝導電子はクーロン力を遮蔽するように応答するが, それには速い応答と遅い応答がある. 前者はエネルギーの高い励起を用いて行われるもので, 通常プラズマ振動による遮蔽といわれる. 一中略一 伝導電子系ではフェルミ面のすぐ下の電子をそのすぐ上にあげる低エネルギー励起が重要であり, 一後略一. 前者はプラズモンを shake-up すること, 後者は無限に多くの伝導電子を shake-up することと解釈できます. 後者は, 金属のピーク形状が高エネルギー側にすそを引く原因と考えられます.

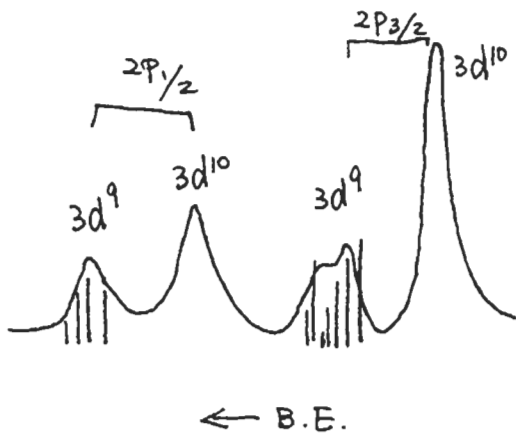


図 1. CuCl_2 の2pスペクトルと原子の3d9電子配置の交換相互作用分裂計算(G. van der Laan et al. "Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides", Phys. Rev. B23, 4369 (1981)より).

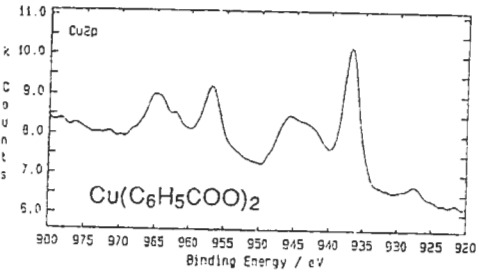
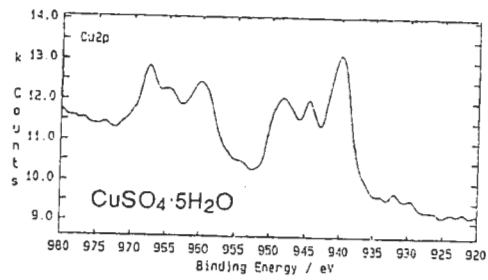


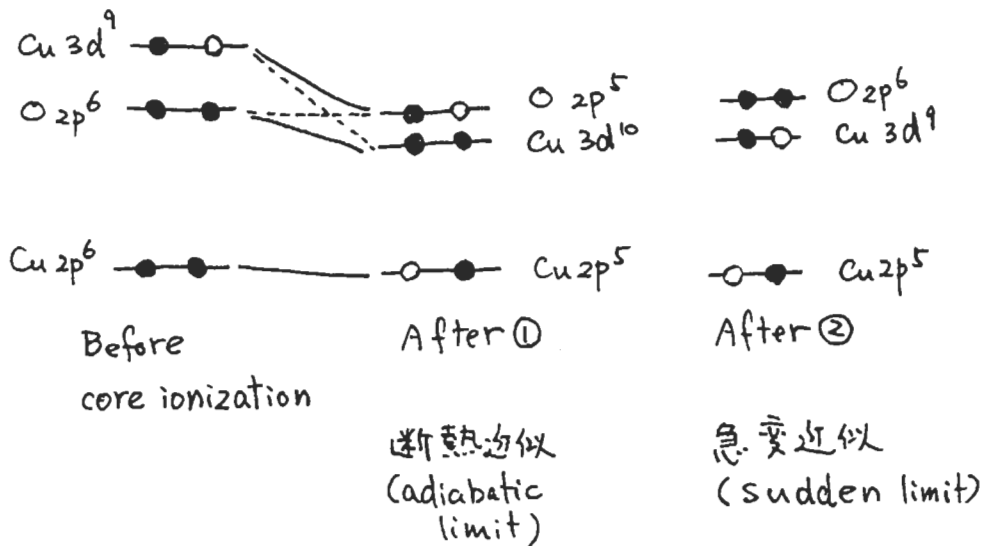
図2. サテライトの強い例.

4. 結 論

1. 2. 3の問題に共通するのは、内殻空孔状態での外殻電子の応答です。分析の立場からは、内殻空孔を生じるという摂動に対して、外殻電子は凍結して欲しいのですが、実際には、その空孔に対して電子が応答し、電子の再配列が生じます。その再配列には短い時間が必要なため、固体中のすべての内殻空孔をもつ原子で同じ応答が生じるわけではなく、

様々な状態関数の重ねあわせ、実験的にはそれぞれの2乗の重みで、スペクトルが観測されます。特に物性的に面白い物質ほど、この電子の応答は顕著で、分析屋泣かせといえますが、逆に、一筋縄で解決できないからこそ我々の出番があるともいえるのではないのでしょうか。

謝辞 メーリングリストの引用をさせていただきました事に感謝します。



質疑応答：査読者 名越正泰氏（鋼管計測）

- (1) 大変興味深いテーマに関してメーリングリスト上のディスカッションをまとめて、適切なコメントを加えていただきました。多くの読者の参考になるのではと感謝申し上げます。
- (2) メーリングリスト中の内容は、それを大きくまげていない限り、編者の責任に帰することはできないと思いますので、コメントは控えさせていただきます。文字化けで判別できないところがあったようですので、アウトプットしたものをお送りしますのでその部分をご確認いただけたらと思います。

著者：大きく書き換えた部分は、広川先生の部分です。編集委員から送られたメーリングリストの記録を採録します。

広川「 Fe_3O_4 は逆スピネル構造をしており、 Fe^{2+} は6配位位置のB位置に Fe^{3+} は4配位位置のAとB位置にあります。B位置にある Fe^{2+} と Fe^{3+} はメスバウア的にも不等価ですが120K以上ではB位置のイオン間で電子の自由なやりとりがあり、それが電気伝導を担い、メスバウア的には Fe^{2+} と Fe^{3+} は区別がつかなくなります。B位置の電子交換の緩和時間は300Kで 1.1×10^{-9} secですのでXPS的には不等価です。 Fe_3O_4 のFe3p付近は Fe^{2+} のスペクトルに Fe^{3+} の多電子励起サテライトが重複したりしていますので簡単にスペクトルを Fe^{2+} と Fe^{3+} にしてしまうには問題です。Phys. Rev. B14 (1976) 319, Solid State Comm. 15 (1974) 1877などが参考になるかもしれません。」

- (3) 最近表面分析研究会に参加された方、これからされる方のために要旨中に現われる「メーリングリスト」の簡単な説明を加えていただけたらいかがでしょうか。（これはJSA編集委員にお願いしてもよいかもしれません、JSA上のどこかの引用でも良いと思います。）

著者：高橋先生の sasj-metal に入る方法を転載します。

1. sasj-metal@mep.titech.ac.jp にメールを送ると参加者全員に同じメールが送られます。
2. MLをやめるときは
Majordomo@mep.titech.ac.jp 宛にメ

ールの本文に unsubscribe sasj-metal {your e-mail address} と書いて送る。

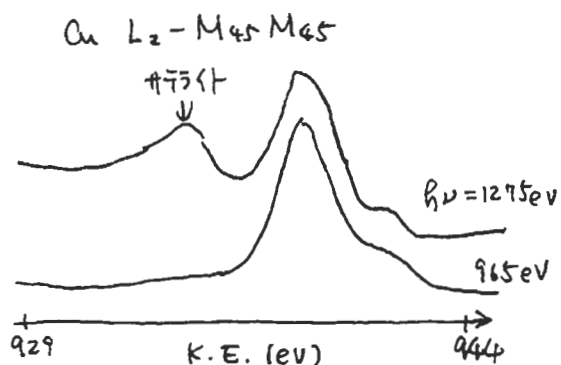
3. MLに参加する時は、同様に Majordomo@mep.titech.ac.jp 宛にメールの本文に subscribe sasj-metal {your e-mail address} と書いて送る。MLに参加したいという方がいらっしゃいましたら3の手続きで参加できる旨、教えてあげてください。

著者：福島さんの sasj(表面分析研究会のメールグループ)に入る方法を抜粋します。

1. メールグループに流したいメールを、sasj@nirim.go.jp へ送る。
2. 新しいアドレスの登録。
majordomo@nirim.go.jp 宛に
subscribe sasj <新しいアドレス>
end
3. グループに入っている人が利用できるコマンドを知りたいければ、
majordomo@nirim.go.jp 宛に
help
end

- (4) 1 ページ右、高橋先生の文章：「Ag MNN オージェピークの、 $M_5\text{NN}$ と $M_4\text{NN}$ の一方(M_4)が酸化状態でなくなるのも Cini-Sawatzky 理論で説明がつくのか？」に対して何かお考えはないでしょうか？5月16日の金属材料分科会では、酸化状態のAgオージェピークが金属状態のものよりも低運動エネルギー側に位置するので、両者が重なって $M_4\text{NN}$ が判別し辛くなっている可能性が指摘されました。「表面分析」、上巻、ブリッグス&シーア、アグネ承風社、p.107 にインジウムの似た例が紹介されています。

著者：オージェスペクトルには多重電離サテライトがかなり強く重なります。価電子帯に始状態で余分な1個以上の空孔があるとき出現します。この電子空孔はバンド幅によって局在しやすさが変化するので、化学状態によって変わるのかもしれません。D. D. Sarma et al. "Importance of dynamical effects in determining the Auger spectral shape: L23-M45M45 spectra of Fe, Co, and Cu, Phys. Rev. B48, 6822 (1993) には励起エネルギーを変化させて多重電離サテライトが消える実験が報告されています(下図)。



- (5) 9 ページ右、コメント、下から 18 行目：「光電子が放出される事によって、原子のポテンシャルが変化し、その振動がプラズマ振動を励起すると考えてはいけませんか？」とありますが、EELS スペクトルや多重励起が起きることを考えると、光電子が固体中を輸送されていくあいだに励起するプラズモンもあるのではないかと思います。前者を Intrinsic な、後者を Extrinsic なプラズモンと称し、理論計算で分離した Mg 2p 2s スペクトルの例が、S. Hüfner の "Photoelectron Spectroscopy", (Springer-Verlag, Berlin Heiderberg, 1995), p.117 に紹介されています。

著者:Hüfnerによると Intrinsic<<Extrinsic という強度の関係があり、1桁程度の差があります。

質疑応答：編集委員会から(2)に関連して。

SASJ メールグループの皆様、鋼管計測 名越です。以下のような XPS のサテライト構造に関する質問を「金属材料分科会のメールリスト+α」の方へ E-mail でさせていただいたところ(6/8.97)、多くの方から大変有用なご意見ご指導をいただきました。引き続き皆様のご意見などをいただけましたら幸いです。

- 質問 (1) Fe₃O₄ では Fe²⁺ と Fe³⁺ の内殻レベル結合エネルギー差はなぜ生じるか？
 質問 (2) シェークアップサテライトと、光電子エネルギー損失構造は区別できるか？
 以上の他に、議論の途中で出てきた 2 つの質問を加えました。
 質問 (3) lifetime broadening は光電子ピークどの程度寄与するか？
 質問 (4) +2 価の銅化合物の Cu 2p サテライト構造の成因は？