

4d 遷移金属酸化物 (Y_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5) における LMM 共鳴オージェ崩壊過程[†]

吉井 賢資・馬場 祐治・佐々木貞吉

日本原子力研究所先端基礎研究センター 319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

(1994年2月22日受付, 1994年3月14日掲載決定)

LMM Resonant-Auger Decay Processes in 4d-Transition Metal Oxides (Y_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5)

Kenji YOSHII, Yuji BABA and Teikichi A. SASAKI

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Ibaraki 319-11

(Received February 22, 1994; Accepted March 14, 1994)

Two kinds of the resonant-Auger (spectator and participator) decay processes were studied for $2p_{3/2}(L_3) \rightarrow 4d(\text{unoccupied})$ in Y_2O_3 , ZrO_2 and Nb_2O_5 . The $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger peaks are split into spectator and normal Auger peaks around the resonant photon energy. It is also found that the kinetic energy of the former peak shifts with the incident photon energy. This can be explained in connection with the broad band structure of the unoccupied orbitals. Furthermore the branching ratios of $3d_{3/2}$ to $3d_{5/2}$ were found to fluctuate drastically around the absorption edge. This is due to the participator Auger (direct-recombination) process and was interpreted in terms of the symmetry restriction between the initial and the final state which includes the photoelectron wave.

1. はじめに

内殻軌道電子を共鳴励起すると、オージェ電子や蛍光X線が放出される。オージェ電子放出について、共鳴励起と非共鳴励起（イオン化）を比較すると、前者ではオージェ電子放出強度の顕著な増大が観測される。さらにこの場合には、励起電子と軌道電子間、および励起電子と放出オージェ電子間に余分な相互作用が存在する。内殻共鳴励起においては、このような電子系の多体効果が反映されるため、オージェ電子の放出強度や電子エネルギーについて異常が観察されることが期待できる。

共鳴オージェ過程には、励起電子が最後まで非占軌道にとどまるスペクテータオージェ過程と、励起電子がもとの軌道にもどるとともにより外側の内殻軌道電子が放出されるパーティシペータオージェ（または直接再結合）

過程の二つがあり、両者とも共鳴吸収の入射X線エネルギー ($h\nu$) 付近で強度が共鳴的に増大する。運動エネルギー (E_k) については、前者の場合ではノーマルオージェ過程の場合よりも幾分大きく^{1,2)}、後者では直接イオン化による光電子の場合と同じになる。共鳴励起後のこのような脱励起過程については、分子の光分解反応や表面脱離の観点から、主に気体¹⁾、あるいは吸着系^{3,4)}で調べられてきた。固体の場合は遷移金属⁵⁾やランタノイド^{2,6)}などの系について報告があるものの、得られている知見はきわめて少ない。

本研究では、標記の酸化物を対象に、遷移金属 $2p_{3/2}$ 軌道（結合エネルギー：2080~2380 eV）を共鳴励起した後に起こるオージェ崩壊過程について調べ、スペクテータオージェ電子エネルギーが $h\nu$ とともにシフトする一方、パーティシペータオージェ過程については、 $3d_{3/2,5/2}$ 光電子ピーク比が $h\nu$ とともに大きく変動するなどの現象を観測したので報告する。

[†] 第13回表面科学講演大会(1993年11月30日~12月2日)にて発表

2. 実験

酸化物には, Y, Zr および Nb 板 (>99.9%) を空气中で 1~3 時間高温 (~500°C) 酸化して作製した薄膜を用いた。これら試料は表面をヒートガンで加熱したあと, 電子分光用超高真空チャンバー内に導入した。

軟X線による励起は, 文部省高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の BL-27 A で行った。ビームラインのモノクロメーターとして並行配置 InSb(111) 単結晶を用いることにより, エネルギー範囲 1.8~6.0 keV, および 2.0 keV において半値幅 0.8 eV の軟X線が得られた。

励起先である非占軌道 (今の場合, 固体であるので伝導帯と連続帯) のエネルギー構造の決定には, 2次電子収率測定によるX線近吸収端構造法(X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES)を採用した。計測する2次電子のエネルギーは, 試料のチャージアップによる影響を抑える目的で $L_{3/2}M_{4,5}M_{4,5}$ オージェピークの 100 eV 程度下方に設定した。スペクトルは, 試料直前に置いた銅メッシュモニターからの2次電子収量で規格化した。電子分光測定は, VSW 社の半球型電子エネルギー分析装置を用いて行った。ピークエネルギーの校正は, 試料中の O1s ピークを 532.0 eV として行った。

3. 結果と考察

3.1 XANES スペクトル

Fig. 1 には遷移金属 $2p_{3/2}(L_3)$ 軌道から伝導帯および連続帯への遷移に伴う XANES スペクトルを示す。縦軸の2次電子収量はX線吸収量に比例するので, 状態密度に対応する。双極子選択則から, 図の中央付近の大きな吸収は, 主に $2p_{3/2} \rightarrow 4d$ (非占軌道) 遷移によるものである。なお, 放射光光電子スペクトルから求めた $2p_{3/2}$ 軌道イオン化しきい値は, Y_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 でそれぞれ 2083.2 eV, 2228.7 eV, 2376.5 eV であった。

本研究における酸化物では遷移金属の周りの酸素により結晶場分裂の影響があるため, 吸収ピークが分裂したり, ブロードになったりする。 Y_2O_3 では, O 原子が擬八面体サイトのうち六つに存在しているため, 軌道成分は t_{2g} と e_g の2種類になる。 $2p_{1/2}(L_2)$ の共鳴吸収⁷⁾と比較すると, ブロードな吸収ピークの低エネルギー側 (~2082 eV) が t_{2g} , 高エネルギー側 (~2084 eV) が e_g 状態への遷移に対応すると考えられる。 ZrO_2 試料は, 作製条件から考えて, 対称性が低い単斜晶系である⁸⁾。この場合には Zr 原子に配位する7個のO原子はすべて非等価であるため⁹⁾, 軌道の分裂は複雑でピークブロードニングを生じる。 Nb_2O_5 試料の場合, 本実験における

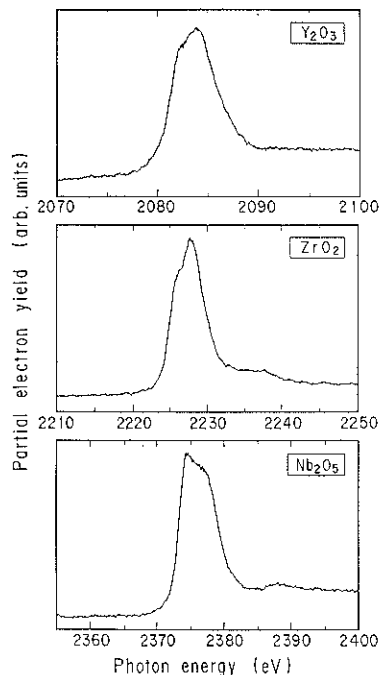


Fig. 1 XANES spectra of Y_2O_3 , ZrO_2 and Nb_2O_5 around the transition metal $2p_{3/2}$ absorption edges.

条件下の酸化では同じく単斜晶形が得られるため¹⁰⁾, スペクトルはブロードになる。

3.2 LMM スペクテータオージェ過程

Y_2O_3 において, $Y 2p_{3/2}$ 吸収端付近の $h\nu$ で測定した $Y(L_{3/2}M_{4,5}M_{4,5}; 2p_{3/2} 3d_{3/2,5/2} 3d_{3/2,5/2})$ オージェスペクトルを Fig. 2 に示す。4本のピーク (A, A', B, B') が認められるが, このエネルギー付近には $Y 3p_{1/2}$ 以外の光電子ピークは存在しないので, これらはすべてオージェピークである。また, ピークの形状と後述する $h\nu$ 依存性から, A と A' および B と B' がそれぞれノーマルオージェとスペクテータオージェピークの組になっていると考えられる。2組のピークの $h\nu$ に対する挙動は同じであるので, 前者についてのみ説明する。

まずピーク A は, $2p_{3/2}$ 軌道のイオン化しきい値付近の $h\nu$ から初めて現れ, $h\nu$ を変えてもほとんどエネルギー変化はない。したがって, ピーク A はノーマルオージェピークであると考えられる。ピーク A' は XANES スペクトルの低エネルギー側の立ち上がり付近から現れ, $h\nu$ とともに高エネルギー側にシフトし, XANES スペクトルにおける高エネルギー側の吸収端あたりで消失する。 $h\nu$ 依存性を示すピークとしては光電子ピークが考えられる。しかし, このエネルギー付近に光電子ピークは存在しないので, これはスペクテータオージェ

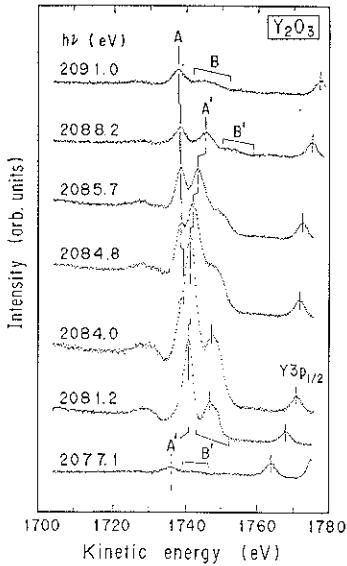


Fig. 2 $Y(L_3M_{4,5}M_{4,5})$ resonant Auger spectra in Y_2O_3 . A and B indicate normal Auger peaks, which can be assigned as $Y(L_3M_4M_4)$ and $Y(L_3M_{4,5}M_{4,5})$, respectively, A' and B' stand for the corresponding spectator Auger peaks.

ピークであると特定できる。2組のピークエネルギー値の大小関係から¹¹⁾, A, A' は $L_3M_4M_4(2p_{3/2}3d_{3/2}3d_{3/2})$ ピーク, B, B' は $L_3M_{4,5}M_{4,5}(2p_{3/2}3d_{3/2,5/2}3d_{3/2,5/2})$ ピークであろうと考えられる。

A および A' のピークエネルギーを $h\nu$ に対してプロットすると Fig. 3 のようになる。共鳴吸収の高エネルギー側でピーク A (ノーマルオージェピーク) は $h\nu$ の増加に対して ~ 2 eV 低エネルギーにシフトする。これは、オージェ過程の最初に $2p_{3/2}$ 軌道から放出される光

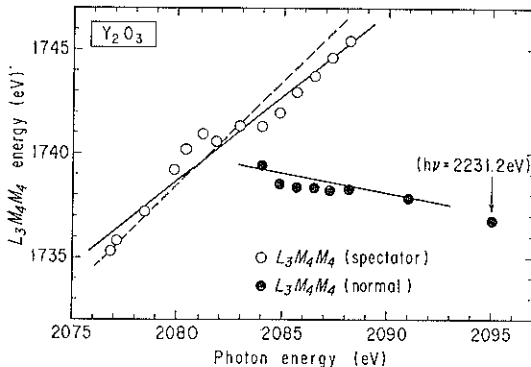


Fig. 3 $Y(L_3M_4M_4)$ energy in Y_2O_3 plotted as a function of photon energy. Broken line is plotted on the assumption that $Y(L_3M_4M_4)$ energy shifts linearly with photon energy.

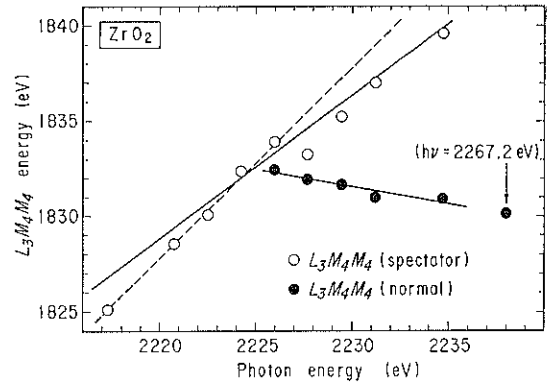


Fig. 4 The same as Fig. 3 for Zr ($L_3M_4M_4$) in ZrO_2 .

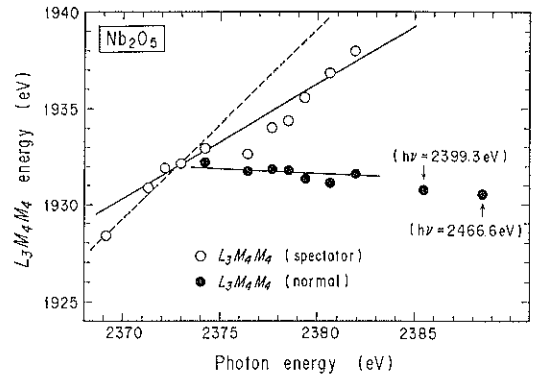


Fig. 5 The same as Fig. 3 for Nb ($L_3M_4M_4$) in Nb_2O_5 .

電子の速度が非常に遅いため、後から放出されるオージェ電子が強い相互作用を受けるという、PCI (Post Collision Interaction) 効果で説明できる^{12,13)}。一方、ピーク A' (スペクテータオージェピーク) は $h\nu$ とともにエネルギー変化しており、PCI 効果とは明らかに逆である。同様の傾向は ZrO_2 , Nb_2O_5 についても観測された。それらを Fig. 4, 5 に示す。 ZrO_2 の場合には Y_2O_3 のようなスペクテータオージェピークとノーマルオージェピークの分裂は観測されたが、 Nb_2O_5 ではピークロードニングが起こったのみであった。オージェ電子は通常、運動エネルギーが変化しないので表面分析における指標となる。スペクテータオージェ過程の場合、 $h\nu$ に比例してエネルギーシフトする例はこれまでに、気体の Xe ^{14,15)} について観測されているほか、固体では Ge ¹⁶⁾, $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, CaF_2 , Sc_2O_3 ¹⁷⁾, SiO_2 ^{18,19)} について最近報告されている。

本研究で観測したスペクテータオージェピークのシフトについては、バンド構造との関連で説明できると考えられる。まず、スペクテータオージェ遷移と同時に励起

電子が伝導帯内の最も低いレベルまで脱励起すると仮定する。このときの安定化エネルギー ΔE は、

$$\Delta E = (\text{最初に励起されるレベル}) - (\text{伝導帯の底のレベル}) \quad (1)$$

であり、これは $h\nu$ に比例する。また、オージェ電子と励起電子との相互作用がない場合のオージェ電子のエネルギー E_a はつぎのように表わされる²⁰⁾。

$$E_a(L_3M_4M_4) = E_b(2p_{3/2}) - E_b(3d_{3/2}) - E_b(3d_{3/2}) - U(3d_{3/2}, 3d_{3/2}) + R(3d_{3/2}, 3d_{3/2}) \quad (2)$$

ここで E_b はフェルミ準位から測った結合エネルギー、 U は正孔間反発エネルギー、 R は遷移に伴う緩和エネルギーである。もし、(1) の ΔE がオージェ電子に渡されると、オージェ電子のエネルギーは(2)に(1)を加えたものとなる。伝導帯のエネルギー幅が関与することは、スペクテータオージェピークのエネルギーシフト幅 (Y_2O_3 で ~ 10.1 eV, ZrO_2 で ~ 14.5 eV, Nb_2O_5 で ~ 9.8 eV) がいずれも XANES スペクトルの吸収ピーク幅とほぼ一致することからも示唆される。以上ではスペクテータオージェ過程をいくつかのステップに分けて考えたが、光吸収からオージェ電子放出までの時間がきわめて短いことから、全体は単一のステップで起こると考えるべきであり、この場合に励起電子とオージェ電子が相互作用することは十分可能であると考えられる。

3.3 パーティシペータオージェ過程

ZrO_2 試料について $\text{Zr } 2p_{3/2}$ 共鳴励起付近で測定した $\text{Zr } 3d_{3/2,5/2}$ 光電子ピークの様子を Fig. 6 に示す。共鳴

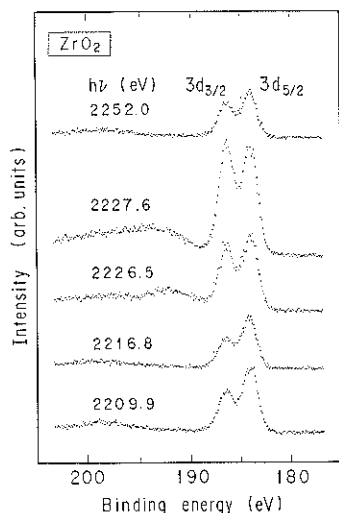


Fig. 6 Zr $3d$ photoemission spectra in ZrO_2 around $\text{Zr } 2p_{3/2}$ threshold. $h\nu = 2227.6$ eV corresponds to the photon energy at the maximum absorption in the XANES spectrum.

吸収が最大になる $h\nu$ (2227.6 eV) で、光電子ピークの強度が増すとともに強度比が大きく変化する。ピーク強度の増加は、パーティシペータオージェ過程によるオージェピークと、直接イオン化による光電子ピークが重なったことによる。

Fig. 7 にはピーク強度比の $h\nu$ 依存性を示す。矢印は XANES スペクトルにおける吸収極大の位置である。Fig. 7(a) は共鳴吸収付近での $\text{Zr } 3d_{3/2,5/2}$ ピークの強度(面積)をプロットしたもので、両者とも吸収極大の $h\nu$ でピーク強度が最大となる。Fig. 7(b) にはピークの面積比 (branching ratio) を示す。状態数をもとに考えると $3d_{5/2}/3d_{3/2}$ 比は $6/4 = 1.5$ であるが、吸収最大の $h\nu$ でピーク強度比が ~ 1.0 にまで低下するという異常が認められる。

類似の傾向は Fig. 8 に示す Y_2O_3 においても観測された。この場合には、Fig. 8(a) に示した $\text{L}_3M_4M_4$ オージェピーク強度と $3d_{3/2,5/2}$ ピーク強度の $h\nu$ 依存性との比較から、共鳴吸収の低エネルギー領域においてはスペクテータオージェ過程が、また高エネルギー側ではパーティシペータオージェ過程が優先的に起こることが示唆される。一方、Fig. 8(b) に示したように、強度比については ZrO_2 同様、吸収最大の $h\nu$ で大幅に変化しており、この場合 ~ 0.63 まで低下する。Sairanen⁶⁾ は金

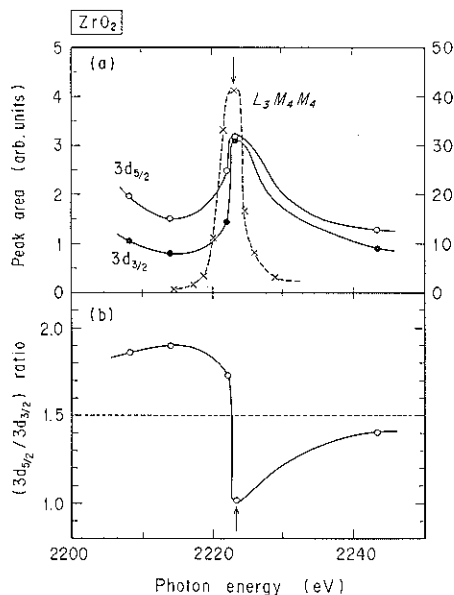


Fig. 7(a) Zr $3d$ photoemission intensities in ZrO_2 around $\text{Zr } 2p_{3/2}$ threshold. (b) Photoemission branching ratios of $3d_{5/2}/3d_{3/2}$ in ZrO_2 as a function of photon energy. Horizontal line stands for $3d_{5/2}/3d_{3/2}$ statistical degeneracy; 1.5.

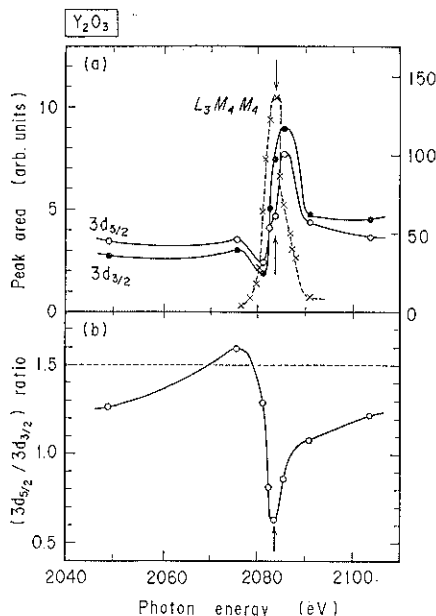


Fig. 8 The same as Fig. 7 for $Y3p$ and $3d$ peaks in Y_2O_3 .

属 $Tb\ 4d \rightarrow 4f$ 励起での $5p_{3/2}/5p_{1/2}$ 強度比について、また Ichikawa²¹⁾らは BaF_2 , LaF_3 における $3D_1$ 励起での Ba , $La\ 5p_{3/2}/5p_{1/2}$ 強度比について、本研究と同様の異常を報告している。光電子は放出された軌道によって p 波や d 波の対称性をもつ。Ichikawa らは、始状態、(励起状態)と終状態 (光電子と正孔を含む電子系) 間の対称性保存則にこの対称性を含めることで強度比異常が説明できることを示唆している。この説明は本研究の結果にも適用できると考えられるが、今後、理論計算による定量的な説明が必要である。

以上のような光電子ピークの異常は Nb_2O_5 試料では顕著には観測されなかった。 Nb は他の二つの原子に比べて電子数が多いため、励起電子が $2p_{3/2}$ 内殻正孔と再結合するほかに、他の外殻電子が正孔に遷移する割合が大きくなるためと考えられる。

4. ま と め

3種の遷移金属酸化物 (Y_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5) において、遷移金属 $2p_{3/2}$ 軌道を共鳴励起した後のオージェ過程を調べ、つぎのような現象を観測した。

(1) いずれの物質でも、遷移金属 $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ スペクテータオージェピークが $h\nu$ にほぼ比例したエネルギー変化をする。これは、非占軌道がバンド構造であるためと考えられる。

(2) Y_2O_3 , ZrO_2 において、パーティシペータオー

ジェ過程の寄与による $3d$ 光電子ピークの強度および分岐比において異常が認められた。これは、電子が励起された始状態と光電子波の対称性を考慮した終状態間の対称性保存則の影響によると考えられる。

文 献

- 1) G. M. Bancroft, K. H. Tan, O.-P. Sairanen, S. Aksela and H. Aksela: *Phys. Rev. A* **41**, 3716 (1990).
- 2) O.-P. Sairanen, S. Aksela and A. Kivimäki: *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 8707 (1991).
- 3) G. Rocker, P. Feulner, R. Scheuerer, L. Zhu and D. Menzel: *Phys. Scr.* **41**, 1014 (1990).
- 4) W. Wurth, P. Feulner and D. Menzel: *Phys. Scr.* **T41**, 213 (1992).
- 5) D. D. Sarma, R. Cimino, C. Carbone, P. Sen, S. R. Barman and W. Gudat: *Phys. Scr.* **T41**, 187 (1992).
- 6) O.-P. Sairanen: *Phys. Scr.* **T41**, 163 (1992).
- 7) F. Jollet, C. Noguera, N. Thromat, M. Gautier and J. P. Duraud: *Phys. Rev.* **B42**, 7537 (1990).
- 8) R. C. Garvie: "High Temperature Oxides, Part II" (ed. by A. M. Alper, Academic Press, 1970) p. 117.
- 9) P. Li, I.-W. Chen and J. E. Penner-Hahn: *Phys. Rev.* **B48**, 10063 (1993).
- 10) A. Reisman and F. Holtzberg: "High Temperature Oxides, Part II" (ed. by A. M. Alper, Academic Press, 1970) p. 217.
- 11) M. F. Chung and L. H. Jenkins: *Surf. Sci.* **22**, 479 (1977).
- 12) A. Niehaus: *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **10**, 1845 (1977).
- 13) T.-C. Chiang, D. E. Eastman, F. J. Himpsel, G. Kaindl and M. Aono: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1846 (1980).
- 14) G. S. Brown, M. H. Chen, B. Crasemann and G. E. Ice: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1937 (1980).
- 15) G. B. Armen, T. Åberg, J. C. Levin, B. Crasemann, M. H. Chen, G. E. Ice and G. S. Brown: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1142 (1985).
- 16) A. Kivimäki, H. Aksela, S. Aksela and O.-P. Sairanen: *Phys. Rev.* **B47**, 4181 (1993).
- 17) M. Elango, A. Ausmees, A. Kikas, E. Nõmmiste, R. Ruus, A. Saar, J. F. van Acker, J. N. Andersen, R. Nyholm and I. Martinson: *Phys. Rev.* **B47**, 11736 (1993).
- 18) Y. Baba, H. Yamamoto and T. A. Sakaki: *Surf. Sci.* **307-309**, 896 (1994).
- 19) Y. Baba, T. A. Sakaki and H. Yamamoto: *Phys. Rev.* **B49**, 709 (1994).
- 20) F. P. Larkins: *Chem. Phys. Lett.* **55**, 335 (1978).
- 21) K. Ichikawa, O. Aita, K. Aoki, M. Kamada and K. Tsutsumi: *Phys. Rev.* **B45**, 3221 (1992).