

氏名・(本籍)	あ い た おさむ 会 田 修
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 2 0 1 号
学位授与年月日	昭和 4 5 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻修了
学位論文題目	軟 X 線分光法による固体の電子状態の実験的研究
論文審査委員	(主査) 教授 佐 川 敬 教授 森 田 章 助教授 石 井 武比古

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	実 験 方 法
第 3 章	実 験 結 果
第 4 章	結 果 の 考 察
第 5 章	総 括

論文内容要旨

第1章 序 論

軟 α 線分光法は固体内電子状態，特に価電子帯及び伝導帯に関する知見を全体的に知る上で有力な方法である事は良く知られている。価電子帯発輝スペクトル及び軟 α 線吸収スペクトルはそれぞれ価電子帯及び伝導帯について情報を与える。軟 α 線スペクトルは関係する内殻準位の寿命幅が比較的狭く，光量子エネルギーの絶対値があまり大きくないので高いエネルギー精度で測定できる。又内殻準位の波数依存性が無視できる等の有利な条件があり，価電子帯及び伝導帯の構造に加え，軟 α 線領域に現われる様々な現象をも調べる事ができる。

固体の軟 α 線スペクトルには単なる一電子近似の枠を越えた現象もいくつか現われる。軽金属のスペクトルを見れば，低エネルギー及び高エネルギー tail, 内殻正孔に起因する edge anomaly, 多重イオン化に起因する高エネルギー側 satellite, plasma エネルギー損失によって生ずる plasmon satellite, plasmon と伝導帯正孔の相互作用に起因する plasmaron satellite 等の問題がある。また軽元素の酸化物等の発輝スペクトルはいくつかに分離した価電子帯の存在をさえ暗示する。Alkali Halides の如き絶縁物の吸収スペクトルには鋭い吸収線がいくつか観測され，いわゆる励起子吸収として解釈できる。

軟 α 線領域の研究は，軟 α 線が物質によって非常に吸収されやすい事，分光計は凹面格子を用いる調整の容易でない微視角入射型とならざるを得ない事，軟 α 線検知器の欠除等実験的困難さのため広い光分光分野の中でも著しく取り残された領域であった。測定技術でも従来は殆んど写真測光法であり，軟 α 線強度に関して定量性に欠けた。発輝スペクトル測定では α 線管真空度が高々 10^{-6} Torr であり，軟 α 線励起には数 100 W もの電力を用いたため，試料の変質が避けられなかった。吸収スペクトル測定では実用となる連続軟 α 線源がなく信頼に足る結果が得られなかった。しかし最近になり軟 α 線実験技術が急速に進歩し，漸く信頼に足る実験結果が得られるようになった。本研究では新しく開発した技術を用い軽元素の軟 α 線発輝，吸収スペクトル及び Alkali Chlorides の $Cl^{-}L_{2,3}$ 吸収スペクトルについて信頼度の高いデータを得，帯理論，多体理論，励起子理論と比較することを目的とする。

第2章 実験方法

用いた分光計は微視角入射型凹面回折格子真空分光計である。凹面格子は半径 2 m，刻印数 1,152本/mm のガラス製である。入射視角は 2.5° に設定した。軟 α 線の検出には開発した高感度ガスフロー計数管を用い，光電測光法により強度測定の精度を高めた。発輝スペクトル測定にあつては，超高真空技術 (10^{-8} Torr)，低電力励起 (6 W) により試料の変化を防いだ。吸収スペクトル測定では軟 α 線発生源として W 対陰極を持つ低電圧大電流 α 線管を開発し，それから放出される制

動輻射を軟 α 線源とした。更に軟 α 線反射鏡として表面に銀を蒸着した Toroidal 鏡を入射スリットの前に置き、反射光を Rowland 円方向では収束光とし、それに垂直方向で平行光とした。その結果微視角入射型分光計では不可避的な長大な非点収差を事実上除き強度利得を上げ、50 Å 以下の波長の高次回折光を除き吸収強度を正確に求めることが可能となった。液体 He 用クライオスタットを製作し低温測定も行い、計数法も統計誤差を小さくするため多数回測定を加算して精度を上げた。

第3章 実験結果

金属 Li の K 発輝スペクトルは一電子模型に従えば、Fermi edge で最大強度を示す筈であるが実際にはそうならない。金属 Li は化学的に非常に活性であるから試料の変化に疑いが持たれていた。そのため本研究では超高真空、低電力励起のもとで測定を試みたがやはり Fermi edge で最大強度を示さず、edge より 0.6 eV 低エネルギー側に最大強度を示した。

金属 Be の K 発輝、吸収スペクトル、金属 Al の $L_{2,3}$ 発輝スペクトルを測定しスペクトル中にいくつか構造を見い出した。Be-K 発輝スペクトルでその極大位置より 37 eV 高エネルギー側に強度が主発輝帯強度の 0.7 % である satellite band が観測された。BeO の Be-K 発輝スペクトルは 3 成分に分離し、高エネルギー成分は BeO 中の O-K 発輝スペクトルに形、帯幅で類似する結果を得た。

B (無定形)、BN、B₂O₃ の B-K 発輝スペクトルを測定し、化合物の場合 3 成分に分離した結果を示した。化合物の価電子帯は分離していることを暗示する。B₂O₃ の B-K 吸収スペクトルの吸収端に半値幅が約 1 eV の鋭い線吸収が得られた。

Graphite からの C-K 発輝スペクトルの極大強度位置より約 39 eV 高エネルギー側と約 30 eV 低エネルギー側に主発輝帯強度の 1 % 程度の satellite band が観測された。

Si、SiO₂、SiC の Si $L_{2,3}$ 発輝スペクトルを測定し、化合物のスペクトルは複雑な構造を示した。単体 Si の $L_{2,3}$ 発輝スペクトルの高エネルギー側と低エネルギー側に、主発輝帯強度の 1 % に満たない強度を示す satellite band が得られた。90°K における単体 Si の $L_{2,3}$ 吸収スペクトルで L_2 、 L_3 edge を 0.6 eV のエネルギー差で分離できた。

Alkali Chlorides の蒸着薄膜について、 $Cl^-L_{2,3}$ 吸収スペクトルを 300°K、90°K、25°K にて測定した。本測定は吸収強度を正確に求め、25°K もの低温における測定を始めて行ったことで特長的である。更に L_2 、 L_3 準位のエネルギー差を 1.6 eV、 L_2 、 L_3 吸収強度を 1 : 2 と仮定して、測定された $L_{2,3}$ 吸収スペクトルから L_3 吸収のみの分離を試みた。

第4章 結果の考察

金属の価電子帯発輝スペクトルで 1 電子模型で説明されない高エネルギー端の異常及び低エネルギー tail の問題は、いずれも軟 α 線スペクトルの発生過程につきもの内殻正孔と伝導電子ある

いは伝導電子間のクーロン相互作用等を考慮して説明された。高エネルギー端の異常 (edge anomaly) は Ishikawa-Mizuno (1968), Nozieres-Dominicis (1969) により互に独立に定式化され, K スペクトルでは edge で強度が零になり, L スペクトルでは無限大になる結果が導かれた。

金属 Li の高エネルギー端に於ける異常は試料の変化ではなく edge anomaly として理解されることが確かめられた。

金属 Be のエネルギー帯構造について Loucks-Cutler (1964), Terrell (1966) により詳しく与えられ状態密度曲線と良く対応する。Loucks-Cutler の与えたエネルギー帯構造と比較すれば, スペクトル中のいくつかの構造はエネルギー帯構造中の帯状態と対応し, van Hove Singularity との対応が見い出せる。Be-K スペクトルの場合, Li-K, Al-L_{2,3} スペクトルに見られる edge anomaly が明確でなく状態密度で説明できる。

金属 Al のエネルギー帯構造について Segall (1961) の計算があり実験結果と比較してみると, Be-K スペクトルの場合と同様エネルギー帯構造との対応は良く van Hove Singularity との対応が見い出せる。理論的状态密度曲線 (Snow, 1967) が与えられているが Fermi edge 近傍の強度増大を説明することが出来ない。Fermi edge の極く近傍における強度増大は edge anomaly として説明できる。又長大な低エネルギー tail の問題は Landsberg (1949) により始めて取り上げられ, 伝導帯内の 1 種の Auger 効果による準位の幅の広がりにより説明される。

Si L_{2,3} 発輝スペクトルは Kane (1966) によって与えられた状態密度曲線により説明できる。低エネルギー側に見られる satellite は主発輝帯極大強度とのエネルギー差が plasma 振動エネルギーに近いので plasmon satellite と考えられる。Graphite の C-K 発輝帯の低エネルギー satellite は σ 電子に対する plasmon satellite と考えられる。

Alkali Chlorides の Cl⁻L_{2,3} 吸収に見られる励起子吸収は Toyozawa (1958) によれば, その吸収形は Gauss 型に, その半値幅は \sqrt{T} (T: 温度) に従う筈である。本研究での測定では, 励起子吸収の形は Gauss 型に近いが半値幅は T に比例する結果を示し, Toyozawa のいう電子-音子相互作用のみによって励起子吸収の形, 幅が決るものではないことを示すと考えられる。励起子吸収極大のエネルギー位置は変化温度にほぼ比例してずれる結果を示した。

第 5 章 総 括

本研究で得られた結果を要約する。

1. 軟 x 線検出器として高感度ガスフロー計数管を開発製作し, 微弱な軟 x 線を十分な感度で検知することが可能となった。
2. 低電圧大電流 x 線管及びその電源を製作し, その x 線管より放出される制動輻射を軟 x 線源とし, 軟 x 線吸収測定が可能となった。更に前置鏡として Toroidal 鏡を使用し, 測定強度を高め,

短波長の高次回折光を除き吸収強度を正確に求めることができた。

3. 超高真空, 低電力励起のもとで発輝スペクトルを測定することにより, 試料の変化の除去に努め測定結果の信頼度を高めた。
4. 以上の測定系を駆使して, 軽元素単体及び化合物 Li, Be, BeO, B, BN, B₂O₃, Graphite, Al, Si, SiO₂, SiC の発輝, 吸収スペクトルを高精度で光電測光法により測定した。また Alkali Chlorides の Cl⁻L_{2,3} 吸収スペクトルを 300°K, 90°K, 25°K にて測定した。
5. BeK 発輝, 吸収スペクトル, AlL_{2,3} 発輝スペクトルに関し, 測定結果と既存のエネルギー帯理論と比較し良好な対応が得られた。観測されたスペクトル中の構造は van Hove singularity によって説明することが出来た。
6. 軟 α 線発輝スペクトルに現われる plasmon satellite が Si, Graphite のような半導体で始めて観測された。
7. Li-K, Al-L_{2,3} 発輝スペクトルに見られる高エネルギー端の異常, 低エネルギー部の tailing が超高真空, 低電力励起によっても見い出され, これらの効果が物質に固有なものであることを示した。Be-K 発輝スペクトルではこれらの異常が見られないことが判明した。
8. Alkali Chlorides の Cl⁻L_{2,3} 吸収スペクトルについて, L₂, L₃ 吸収分離を行い既存のエネルギー帯と比較し, 更に α 線励起子吸収線の形, 幅, 吸収極大エネルギー値の温度依存性を調べた。励起子吸収線形は Gauss 型に近く, 半値幅, 極大エネルギー値はほぼ温度に比例して変る結果を示した。

論文審査結果の要旨

本研究は軟 α 線の励起、分光、検出に於ける従来の技術的困難を克服し、軽元素の軟 α 線発輝、吸収スペクトル及び alkali chlorides の軟 α 線吸収スペクトルの波長と強度を高い精度で組織的に測定研究したものであり、更にその結果を現存する理論によって解析した。

主な結果は次の如く要約される。

- (1) 軟 α 線検出用の高感度ガスフロー型計数管を試作開発し、微弱な軟 α 線を十分な感度で検出する事に成功した。
- (2) 発輝スペクトル測定には超高真空 (10^{-9} Torr) 低電力励起 (~ 6 W) の軟 α 線管を用い、試料を高い純度にもって、信頼度の極めて高い測定結果を得た。若干の金属については従来のデータを大巾に修正した。
- (3) 軟 α 線吸収スペクトルの測定には、低電圧大電力の軟 α 線管を試作し、放出される制動輻射を十分な強度の連続軟 α 線源として用いられるようにした。更に前置鏡として非球面の所謂 toroidal mirror を製作設置した。この鏡により短波長の高次回折光を除くとともに鉛直面内では平行光束とし、水平面内では入射スリット上に集束させる効果をもたせ、斜入射 mounting につきものの長大な非点収差を殆んど除き且つ数倍の測定光強度利得を得ることに成功した。その結果吸収強度の測定精度を飛躍的に向上させた。
- (4) 金属 Be の K 発輝及び吸収スペクトル、金属 Al の $L_{2,3}$ 発輝スペクトルを energy band 計算の結果と比較し、良好な対応を得た。スペクトル中の微細構造は van Hove 特異性として説明出来る事もわかった。
- (5) Si, Graphite の発輝スペクトルには、この種の半導体物質にも plasmon satellite が存在することを実験的に始めて観測した。この satellite の存在は金属に対しては理論的に予想されたものであった。
- (6) 金属 Li の K, 金属 Al の $L_{2,3}$ 発輝スペクトルに於ける高 energy 端異常及び低 energy tail は清浄な試料の場合にも存在する事が確認されたが、金属 Be の K 発輝スペクトルには必ずしも認められず、この現象に対する理論的解釈に新たな問題を提起した。
- (7) alkali chlorides に於ける $Cl-L_{2,3}$ 吸収スペクトルについては L_2, L_3 吸収の分離を試み既存の band 計算の結果と比較した。又 α 線励起子吸収線の形、巾、吸収極大 energy の温度依存性を測定した。励起子吸収線の形は Gauss 型に近く、半値巾、peak energy 値は温度にほぼ比例して変化することがわかった。この物質についてのこの様な詳細且つ高い信頼度の測定は、これが最初のものである。

以上、本研究で得られた数々の重要な物性的知見は軟 α 線領域に於ける光物性に大きな貢献をしたものと認められ、会田修提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。