

氏 名 南 達 也

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第312号

学位授与の日付 平成10年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 放射光科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 絶縁体における軟X線共鳴二次放射過程の理論

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 大隅 一政
教 授 鎌田 進
教 授 那須 奎一郎
助 教 授 東 善郎
助 教 授 河田 洋

論文内容の要旨

本研究は、絶縁体における軟X線共鳴二次放射の、コヒーレントなラマン散乱とインコヒーレントなルミネッセンスが分離する機構、及び価電子帯状態密度が如何に放射スペクトルに反映されるかを、フォノンの散逸の動力学によって明らかにする。

軟X線固体分光学において最も重要な問題の一つは、如何にして個々の固体の価電子帯状態密度を決定するかという事である。これに対して、通常使われる最も標準的な実験方法は光電子分光法である。この方法は、これまで固体物理学の発展に大きく寄与してきたし、この状況は将来も変わらないものと思われる。しかし、この光電子分光法のプローブは放出される電子そのものであるため、その電子の運動が固体表面によって乱される、等の弱点も存在する。

これに対し、最近、状態密度を決定する新しい実験方法として、軟X線放射分光法が提案されている。この方法のプローブは電子ではなく、固体から放射されたX線なので、上述の様な幾つかの弱点は軽減される。光電子分光法が一次光学過程であるのとは異なり、この方法は二次光学過程である。この過程の第一段階では、入射X線によって、電子が内殻電子帯から価電子帯へと共鳴的に励起される。これによって、固体内に伝導電子と内殻正孔が生成する。第二段階では、価電子帯を満たしている電子、或いは伝導帯に励起された電子が、軟X線を放射し元の内殻へと戻る。前述の励起過程と価電子帯から内殻電子帯への電子の遷移過程のみに着目すると、放射された軟X線のエネルギー分布を解析する事によって価電子帯状態密度の情報を得る事ができる。この方法は、放射光源の高輝度化と相俟って、年々盛んになってきている。

この様な背景の下、この分光法を用いた様々な実験結果がすでに報告されている。それらのスペクトルを通覧してみると、性質の異なる二つの成分が存在している事に気付く。第一は、入射X線のエネルギー変化に連動してピーク位置が変化して行く成分で、第二は、入射X線のエネルギーが変化しても、その形状がほとんど変化しない成分である。可視光領域の分光学の習慣に従って、前者をラマン成分、後者をルミネッセンス成分、と呼ぶ事にする。

ここで、理論的研究の現状に視点を移すと、全体のスペクトル形状が二つの成分に分離する理由を系統的に説明できる方法は現在存在しない。又、

前述の状態密度の情報が、どの様にスペクトル形状に反映されるかも明瞭には分かっていない。本研究ではこの二点を、統一的な視点に基づいて明らかにする。

この目的のために、本研究では、価電子帯と伝導帯の間に広いエネルギー・ギャップを持つ、いわゆる、ワイド・ギャップ絶縁体に対象を限定する。このようなワイド・ギャップ絶縁体に対して、エネルギー分散の無い内殻電子帯、伝導帯、及び価電子帯、の三つの電子帯によって構成されるモデルを用いる。又、有限のエネルギー分散を持つフォノンが、X線によって生成された内殻正孔とのみ弱く相互作用すると仮定する。この相互作用が、ラマンとルミネッセンスを分離させる原因になると考えるからである。以上のモデルを用いて、入射X線によって、内殻電子帯から伝導帯へと電子が励起され、その後、二次X線の放射によって、価電子帯から内殻電子帯へと電子が遷移する共鳴二次光学応答の計算を行う。

本研究により明らかにされた事の概略は以下の通りである。入射X線のエネルギーが一たび与えられると、共鳴条件により、内殻正孔の運動量も一義的に決まる。しかし、内殻正孔とフォノンとの相互作用があれば、その運動量はフォノンによって固体中に散逸される。内殻正孔にはエネルギー分散が無いので、この散逸に要する時間は、フォノンのエネルギー分散のみによって決定される。この散逸が十分完結した後に放射が起きれば、放射されたX線はルミネッセンス成分に寄与する。このルミネッセンス成分の形状は入射X線のエネルギーには依存せず、状態密度を比較的忠実に反映する。一方、この散逸が完結するより十分以前に放射が起きてしまえば、そのX線はラマン成分に寄与する。この成分の形状は鋭いピークになり、入射光に依存してその位置が変化する。又、これらの二成分の強度比は、散逸時間、内殻正孔-フォノン相互作用の強さ、及び内殻正孔の寿命、の三つの因子で決定される。この様にして、ルミネッセンス成分が支配的な場合、ラマン成分が支配的な場合、これらの中間的な場合が現われる事が理論的に立証された。本研究で得られた結果は、前述の様々な物質に対する実験結果とも良く一致している。

(論文審査結果)

南達也君の博士論文内容は、絶縁体に於ける軟X線共鳴二次放射過程の理論的研究である。

結晶中で、如何なる価電子帯が実現しているかを解明するのが軟X線固体分光学の主な目的である。この為、従来から、光電子分光法が汎用されてきた。この方法は、軟X線で、固体内の価電子帯にいる電子を、固体外に叩き出し、その運動エネルギー分布から、価電子帯の性質を決定するものである。この分光法は、有用ではあるが、実際に、電子が固体内から表面を經由して真空領域を走り抜け測定器に到達せねばならず、その為、色々な問題点も存在する。この理由から、最近、軟X線ルミネッセンス法が提案されている。先ず、約100eV程度のエネルギーを持つ一次光で、内殻準位から、絶縁体の伝導帯へ電子を励起する。この励起で空になった内殻準位(以下、内殻正孔と呼ぶ)へは、伝導帯に励起された電子のみならず、価電子帯にいる電子も、励起光より少しだけ小さなエネルギーの軟X線を放出すれば遷移できる。従って、この放出光のエネルギー分布を調べれば、価電子帯の性質を決定する事ができる。この場合、固体外へ取り出すのは、電子ではなく、光子なので、光電子分光法のような問題は生じない。

しかし、南君は、厳密な共鳴二次光学過程の理論に基づきこの問題を考察し、価電子帯にいる全ての電子が平等に空になった内殻準位へ遷移出来るのではない事を証明した。軟X線の運動量を結晶運動量に比較して無視すると、伝導帯電子の運動量、内殻正孔の運動量、価電子帯電子の運動量は、全て運動量保存則から同じになる。更に、内殻正孔のエネルギーはその運動量に依存せず一定であるから、励起光のエネルギーが指定されると、共鳴条件から、上記3個の運動量が同時に定まってしまう。これでは、価電子帯にいる特定の電子のみが二次光を放出できる事になり、当初の意図に反して、価電子帯全体に関する情報を得る事は覚束ない。

そこで、南君は、内殻正孔とフォノン間の相互作用を取り入れた厳密な共鳴二次光学過程の理論を導いた。結晶には、フォノンと呼ばれる擬ボーズ粒子が存在する。このフォノンが一回振動するのに要する時間(τ_p)は、軽原子からなる結晶と重原子からなる結晶とは異なるが、凡そ、 $\tau_p = 10^{-14} \sim 10^{-12}$ 秒、であり、そのエネルギーは軟X線のエネルギーから見て無視できる。しかも、フォノンは電子と同様に、様々な結晶運動量を取る。従って、内殻正孔とフォノン間に相互作用が働けば、内殻正孔は、殆どそのエネルギーを変えずに、運動量のみをフォノンに散逸し、運動量空間で均等に分布する事が出来る。南君の理論によれば、この内殻正孔・フォノン相互作用を通じて運動量の散逸が終結した後であれば、価電子帯にいる全ての電子がほぼ等しく、空になった内殻準位へ遷移出来るので、放出光のエネルギー分布を調べれば、価電子帯全体に関する情報を得る事が可能となる。この運動量の散逸に要する時間は、 τ_p にはかならないが、内殻準位にも当然有限の寿命(τ_c)がある。これは、当初から述べている様に、伝導電子や価電子帯電子が自発的に軟X線を放出して、内殻準位に遷移する事や、オージェー効果による消失過程に因る寿命であり、その大きさは結晶によるが、やはり、 $\tau_c = 10^{-14} \sim 10^{-12}$ 秒程度である。結局、結論としては、 τ_p と τ_c との大小関係で、上記の共鳴二次光学応答の性格は全く異なったものになる。1) $\tau_p \ll \tau_c$ ならば、運動量の完全な散逸後に、軟X線放射が起こり、価電子帯全体の情報が十分に得られる。又、この際の放射光は、励起光に依存しないので、ルミネッセンスと呼ぶ事が出来る。2) 一方、 $\tau_p \gg \tau_c$ ならば、運動量の散逸は起こり得ず、価電子帯電子の中の特定の電子のみが、幅の狭い光を放射する。当然、この光は励起光に因って変化するので、共鳴ラマン散乱と呼ぶべきものである。現実には、 τ_p と τ_c との比は有限なので、放射光には、上記の2成分が一定の比率で共存する。以上の視点から、実験報告を通覧すると、実際に2成分が存在し、強度比は結晶に因って色々変化する事が解る。窒素化ボロン結晶のボロン $1s \leftrightarrow 2p$ 遷移ではルミネッセンス成分が強く、一方、酸化マンガン結晶のマンガン $2p \leftrightarrow 3d$ 遷移では、逆に共鳴ラマン散乱が強い。

以上の研究は数物科学研究科放射光科学専攻の博士論文としての内容に値し、更に、この専門分野に於ても極めて優秀な成績を上げていると判断した。