

スピン分解光電子分光装置の製作
と
O/Cs/GaAs(100)の共吸着状態の研究

高橋 尚志

博士（理学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
構造分子科学専攻

平成八年度
(1996年度)

| | |
|--------------------------------|-----------|
| I 序論 | 1 |
| I.1 序 | 1 |
| I.1.1 はじめに | 1 |
| I.1.2 本章の目的、構成 | 2 |
| I.2 スピン分解光電子分光法概説 | 3 |
| I.2.1 光電子分光とは | 3 |
| I.2.2 スピンとは | 10 |
| I.2.3 スピン検出器の原理 | 17 |
| I.2.4 いろいろの検出器 | 20 |
| I.2.5 低エネルギー散乱型スピン検出器 | 23 |
| I.3 スピン偏極電子源 | 26 |
| I.3.1 NEA | 26 |
| I.3.2 円偏光 | 27 |
| I.3.3 Cs と酸素の共吸着 | 29 |
| I.4 本研究の目的 | 30 |
| I.4.1 研究の目的 | 30 |
| I.4.2 論文の構成 | 30 |
| II スピンおよび角度分解光電子分光装置の製作 | 31 |
| II.1 序 | 31 |
| II.1.1 はじめに | 31 |
| II.1.2 本章の目的、構成 | 31 |
| II.2 設計の基本概念 | 35 |
| II.3 回路構成 | 38 |
| II.4 軌道計算 | 44 |
| II.4.1 レンズ系 | 44 |
| II.4.2 スピン検出器 | 48 |

| | |
|---|------------|
| II.5 スピン偏極電子源..... | 51 |
| II.5.1 試料の準備..... | 51 |
| II.5.2 円偏光..... | 53 |
| II.6 性能評価..... | 56 |
| II.6.1 光電子エネルギー分析装置..... | 56 |
| II.6.2 スピン検出器..... | 59 |
| II.7 結論..... | 62 |
| III O/Cs/GaAs(100)共吸着系の研究..... | 64 |
| III.1 序..... | 64 |
| III.1.1 はじめに..... | 64 |
| III.1.2 本章の目的、構成..... | 64 |
| III.2 GaAs の Cs 及び O 吸着系の研究背景..... | 66 |
| III.2.1 概略..... | 66 |
| III.2.2 NEA 状態の研究背景..... | 69 |
| III.2.3 GaAs 表面構造の研究..... | 71 |
| III.2.4 O/Cs/GaAs(100)面..... | 72 |
| III.3 実験..... | 74 |
| III.3.1 試料..... | 74 |
| III.3.2 装置..... | 75 |
| III.4 結果..... | 76 |
| III.5 考察と結論..... | 89 |
| IV 結論..... | 97 |
| V 謝辞..... | 101 |
| VI 参考文献..... | 103 |

I 序論

I.1 序

I.1.1 はじめに

物質に紫外線や X 線を照射すると、電子が励起されて外部に放出される現象がある。良く知られた光電効果である。放出された電子（光電子）の運動エネルギー、放出角度分布、入射光のエネルギー依存性などを測定することによって、物質における電子状態の情報を得ることができる。この実験手法を光電子分光法という。近年では、エネルギーが連続可変で、また偏光性の良いシンクロトロン放射（Synchrotron Radiation: SR）光を励起光として利用した光電子分光法が、物質の電子状態を明らかにする上で大きな威力を発揮している¹。また、これにスピン検出器を組み合わせることによって、スピン状態をも含めた電子情報を得ることが可能となる。これが、スピン分解光電子分光（Spin-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: SRUPS）であり、物質のスピン情報も含めた電子状態を知る上での重要な手段となりつつあり、将来的に有望な手法として注目を集めている。さらに、角度分解光電子分光（Angle-Resolved UPS: ARUPS）と SRUPS を同時に行うことにより、電子状態のエネルギー、運動量、スピンの全ての量子数を実験的に求める、いわゆる「完全実験」を行うことができる。尚、スピン偏極電子を取り扱う実験は、SRUPS の他に、逆光電子分光、電子エネルギー損失分光、走査電子顕微鏡など²がある。

SRUPS が有用な測定対象としては、まず強磁性体が挙げられる。強磁性体は、Curie 点で強磁性相転移をする。強磁性相では、各ドメインの中でスピンの方向がそろっており、その状態の光電子スペクトルとスピン偏極度を同時に測定する実験が転移点近傍で行われている。このような測定からスピン交換相

相互作用の温度依存性や波数依存性などが調べられており、SRUPS を用いた研究の主要な柱をなしている。一方、非磁性体でもスピンを分解することができる。詳しくはII.3節「スピン偏極電子源」で触れるが、円偏光を非磁性体に照射することにより、円偏光励起の双極子遷移選択則により、スピンの偏極した電子が放出され、スピン分解したスペクトルを得ることができる。これにより、スピンを含めた電子状態の知見を正しく知ることができる。

このように、SRUPS は大変有力な実験手法であるが、従来の装置は大型で、取り扱いが難しく、一部の熟練した研究者しか利用できないものであった。そこで、小型化したスピンおよび角度分解光電子分光装置を分子科学研究所 UVSOR 施設のビームラインに建設した。

I.1.2 本章の目的、構成

本章では、光電子分光法の概説、スピン検出器の基本的な動作原理、及びスピン偏極電子源についての概略を述べる。

本章は、II.1節「序」（本節）、II.2節「スピン分解光電子分光法概説」、II.3節「スピン偏極電子源」及びII.4節「本研究の目的」の構成である。

I.2 スピン分解光電子分光法概説

I.2.1 光電子分光とは

光電子分光法は、固体及び表面の電子状態の研究においては必要不可欠の手法である。エネルギー分布曲線 (Energy Distribution Curve: EDC) は、我々に電子状態の結合エネルギーを知らしめるし、角度分解光電子分光は、電子のバンド構造を、運動量の軸でのマッピングとして導き得る。ここで光電子分光についての概略と、角度分解光電子分光の概略に触れておく。

固体からの光電子放出は、【図 I-1】に示されるような、3 段階モデル^{3,4}で説明されている。それは、(1)光吸収による固体内での電子の励起、(2)表面への電子の輸送、(3)表面からの電子の脱出、という 3 つの過程を経るというものである。光電子強度 $I(E, \nu)$ は

$$I(E, \nu) = P(E, \nu) \times T(E) \times D(E) \quad (\text{式 I-1})$$

で表せる。ここで $P(E, \nu)$ はエネルギー $h\nu$ の励起光によってエネルギー E の終状態に電子が励起される確率、 $T(E)$ は励起領域から表面まで非弾性散乱されずにたどり着く確率、 $D(E)$ はエネルギー E の電子が表面から放出される確率を表し、それぞれ(1)、(2)、(3)の過程に対応する。個々の詳細は省くが、重要なことは、測定した光電子のエネルギー分布曲線にこれらの情報が含まれているということで、それは EDC から物質の電子構造を伺い知ることができるということである。【図 I-2】に光電子分光の原理を表すエネルギー図を示した。 $h\nu$ は励起光のエネルギー、 E_k は観測された電子の運動エネルギー、 E_b は Fermi 準位から測定した電子の結合エネルギー、 E_v は真空準位、 E_F は Fermi 準位を表す。また、 ϕ は仕事関数であり、 E_g は価電子帯と伝導帯間のギャップエネルギーである。図から、

$$h\nu = E_k + E_b + \Phi \quad (\text{式 I-2})$$

の関係があることがわかる。エネルギー $h\nu$ の励起光を照射した時、運動エネルギー E_k の光電子が観測された場合、仕事関数 Φ は測定可能だから、結局始状態である電子の結合エネルギー E_b が実験的に求まるのである。さらに【式 I-2】のパラメータを制御することにより、より詳細な情報を引き出すことが可能である。例えば【式 I-2】の中で、電子の運動エネルギー E_k を固定し励起光のエネルギー $h\nu$ を掃引すれば、結合エネルギー E_b の電子準位からの光電子強度の、励起光エネルギー依存性がわかる。光電子強度は状態密度 (Density of State: DOS) を反映するので、この実験 (Constant Final-state Spectroscopy: CFS という) では始状態の DOS が得られることになる。これとは逆に CIS (Constant Initial-state Spectroscopy) では、電子の運動エネルギー E_k と励起光のエネルギー $h\nu$ を同時に同一エネルギーだけ掃引する。これは始状態を固定して異なった終状態のエネルギー位置への励起を測定しているから、終状態 (つまり空準位) の DOS が得られる。CFS や CIS では励起光のエネルギーを掃引するが、この測定に最も適した光源は、シンクロトロン放射光 (Synchrotron Radiation: SR 光) である。SR 光は連続波長 (エネルギー) 性、大強度、指向性、偏光性などに優れた光源であり、とりわけエネルギーを掃引する実験においてはその優位性を発揮する。

光電子分光は励起光のエネルギーに応じて、紫外光電子分光 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)、X 線光電子分光 (X-ray PS: XPS) と区別されている。両者に原理的な違いはないが、得られる情報に関しては性質が異なっている。XPS では励起エネルギーが高いので、内殻準位のシフトなどから原子の結合状態に関する知見が得られる。UPS はスペクトルの分解能が良く微細な構造が見られる。また、光電子の脱出する深さは、固体中の電子の平均自由行程に関係する量であり、電子がどれだけの励起エネルギーを与えられたか (どれだけの運動エネルギーを持ったか) により、表面から固体内部方向の特定の距離に敏感なスペクトルが得られる。【図 I-3⁵】は、電子の平均自由行程の運動

エネルギー依存性を示した、いわゆるユニバーサル曲線である。UPS の領域で例えば 10-100 eV 程度の運動エネルギーの電子では、数 Å 程度の平均自由行程になるので、比較的表面に敏感なスペクトルになる。

上では、全ての方向に放出される電子の強度分布、すなわち角度積分光電子分光について述べたが、特定の方向に放出された電子のスペクトルを測定する角度分解光電子分光 (ARUPS) という方法がある。これは、固体内でエネルギー及び運動量保存則を満たすように励起された光電子が運動量を保存したまま放出されたなら、その運動エネルギー E_k と波数ベクトル \mathbf{K} (運動量 $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{K}$) を調べることで、DOS のみならず始状態のバンド分散についての情報 $E(\mathbf{k})$ が得られる方法である。

いま、始状態と終状態を (E_i, \mathbf{k}_i) と (E_f, \mathbf{k}_f) として、固体内の遷移のエネルギー保存則を書くと、

$$E_f(\mathbf{k}_f) = E_i(\mathbf{k}_i) + \hbar\nu \quad (\text{式 I-3})$$

となる。運動量保存則からは、

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G} \quad (\text{式 I-4})$$

となる。ここで、 \mathbf{G} は逆格子ベクトルである。正しくは励起光の運動量も加味せねばならないが、UPS の領域では電子の運動量や逆格子ベクトル \mathbf{G} と \hbar の積に比べて遙かに小さいので、無視し得る。また、固体内の光学遷移では直接遷移が支配的なので、 $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f = \mathbf{k}$ とする。光電子放出に際し、終状態の波数ベクトル \mathbf{k} は一般には保存されない。試料表面に垂直方向成分 \mathbf{k}_\perp は、表面不連続のため保存されない。一方、平行方向成分 \mathbf{k}_\parallel は、表面に並進対称性があれば保存される。放出電子の、表面に対して平行方向成分の波数ベクトル \mathbf{K}_\parallel は、

$$\mathbf{K}_\parallel = \mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}_\parallel \quad (\text{式 I-5})$$

となる。放出角を θ とすれば、以上の式より、次式

$$\mathbf{k}_{||} (= \mathbf{k}_{||}) + \mathbf{G}_{||} = \mathbf{K}_{||} = \frac{\mathbf{P}_{||}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE_K}}{\hbar} \cdot \sin \theta \quad (\text{式 I-6})$$

が求まる。この式の意味するところは、光電子のエネルギーと放出角を測定すれば、結晶内の運動量がわかるということである。

1次元や2次元性の強い物質ならば垂直方向成分 \mathbf{k}_{\perp} の分散は無視し得るほど小さいと考えられるため、【式 I-6】で十分であるが、3次元の物質では、 \mathbf{k}_{\perp} に関する情報が必要になる。この場合は終状態を自由電子的バンドで近似する方法が有効である。すなわち、

$$E_f = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m'} + E_0 \quad (\text{式 I-7})$$

とする。ここで E_0 は、対象とするバンドの底のエネルギーを与える。真空準位を基準にして、運動エネルギーを E_K とし、 $V_0 = E_f - E_0 + \Phi$ とおくと、【式 I-7】より、

$$E_K + V_0 = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m'} \quad (\text{式 I-8})$$

が求まる。(ここで V_0 を結晶ポテンシャルと呼ぶ。) この式に垂直放出の場合 ($P_{||} = 0$ 、 $\mathbf{k}_{||} + \mathbf{G}_{||} = 0$) を適用すると、

$$\mathbf{k}_{\perp} + \mathbf{G}_{\perp} = \sqrt{\frac{2m'}{\hbar^2} \cdot (E_K + V_0)} \quad (\text{式 I-9})$$

となり、結晶内の運動量の分散が求まる。斜めに放出された場合は、同様にして、

$$\begin{aligned}
E_K + V_0 &= \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}_\perp + \mathbf{G}_\perp)^2}{2m'} + \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}_\parallel)^2}{2m'} \\
&= \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}_\perp + \mathbf{G}_\perp)^2}{2m'} + E_K \cdot \sin^2 \theta
\end{aligned}$$

$$\therefore \mathbf{k}_\perp + \mathbf{G}_\perp = \sqrt{\frac{2m'}{\hbar^2} \cdot (E_K \cdot \cos^2 \theta + V_0)} \quad (\text{式 I-10})$$

が導かれる。従って、運動エネルギー E_K 、放出角 θ を測定して、 m' 、 V_0 を仮定しプロットすると、 $\mathbf{k}_\perp + \mathbf{G}_\perp$ が求まる。(ただし、この場合垂直及び水平両方向の有効質量を同じと仮定した。)

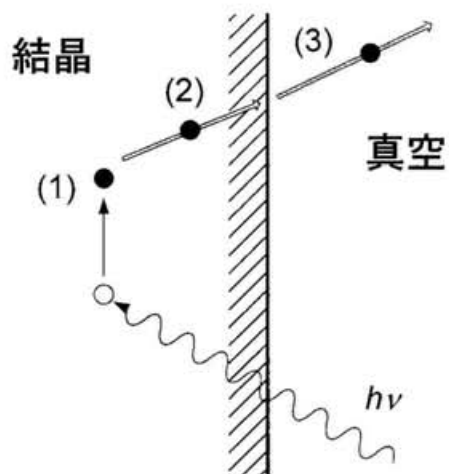


図 I-1 光電子放出 3 段階モデルの概念図。図は、(1)光の吸収による内部局所領域での電子励起、(2)励起電子の表面への移動、(3)表面からの放出の 3 段階を示す。

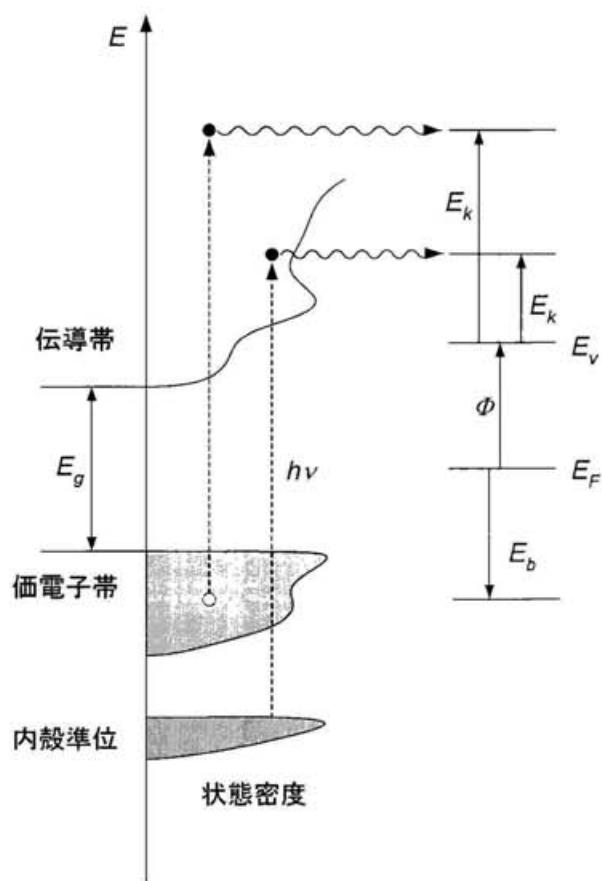


図 I-2 半導体及び絶縁体における光電子分光の原理を示す模式図。破線矢印は 光励起、波線矢印は光電子が真空中へ飛び出す過程を示す。

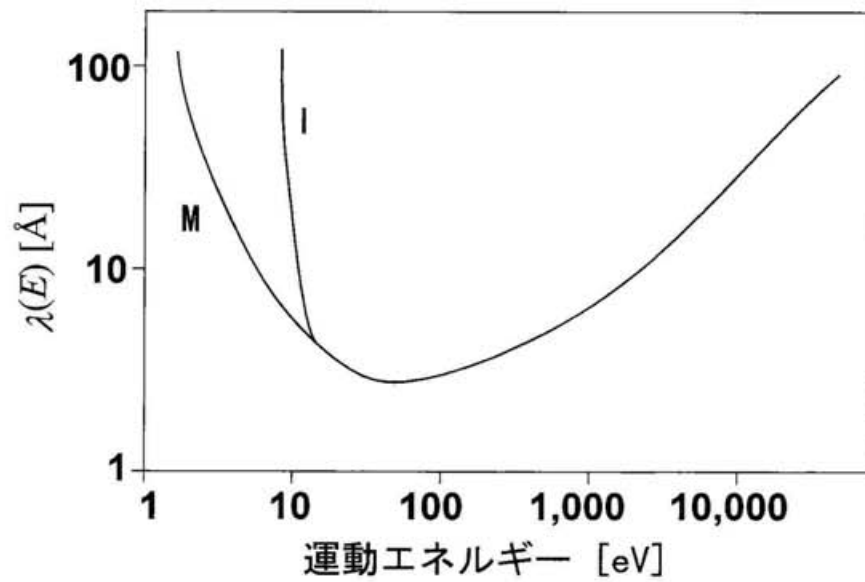


図 I-3 電子の平均自由行程。M、Iは、金属及び絶縁体を表す。(Ref. 4を参照した。)

I.2.2 スピンとは

スピン角運動量 \mathbf{s} は、量子力学の結果より、次の関係

$$\begin{aligned}\mathbf{s} \times \mathbf{s} &= i\hbar \mathbf{s} \\ (s_x s_y - s_y s_x &= i\hbar s_z)\end{aligned}\tag{式 I-11}$$

を持つ⁶。Pauli 行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\tag{式 I-12}$$

を用いると、

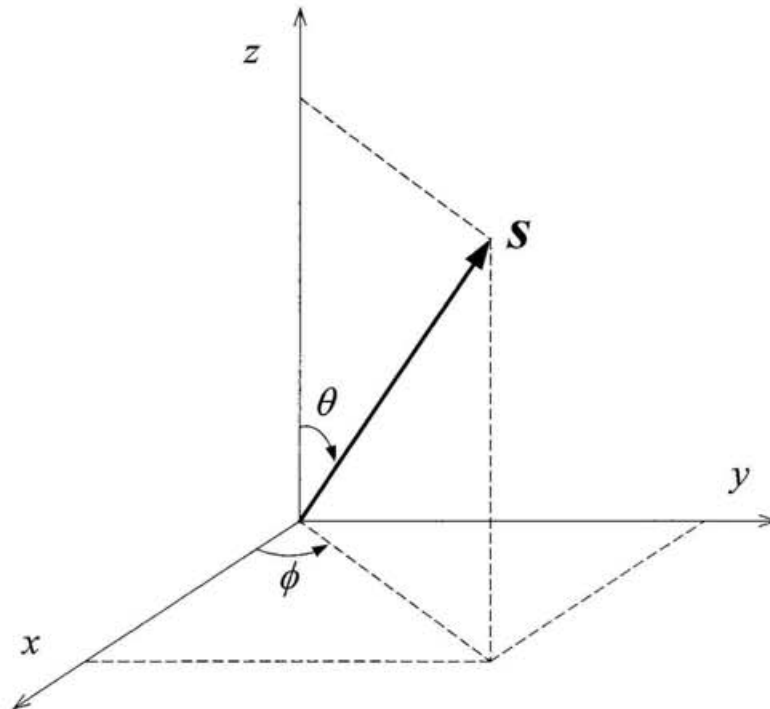


図 I-4 スピンの方向。

$$\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = 2i\sigma_z \quad (\text{式 I-13})$$

となるので、 $\mathbf{s} = (\hbar/2) \boldsymbol{\sigma}$ とおくことができる。尚、 $\boldsymbol{\sigma}$ はスピン演算子と呼ばれる。

これより次の固有方程式

$$\sigma_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = +1 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -1 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{式 I-14})$$

が成り立ち、 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ という固有関数が +1 と -1 の固有値に対して存在することが容易にわかる。よって一般的なスピン状態 χ は上の 2 つの波動関数を使って書け、

$$\chi = a_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (\text{式 I-15})$$

となる。ただし、規格化条件

$$\langle \chi | \chi \rangle = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = |a_1|^2 + |a_2|^2 = 1 \quad (\text{式 I-16})$$

を満たすものとする。

スピンの方向を三次元極座標表示（【図 I-4】参照）で表すと、 θ 、 ϕ 方向での固有値 +1 に対して、固有関数は、

$$\chi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \exp(i\phi) \end{pmatrix} \quad (\text{式 I-17})$$

となる。ここで、固有値 -1 に対しては、角度は $\pi - \theta$ 、 $\pi + \phi$ であるので、逆方向にスピンが向いていることに相当する。【式 I-17】の特殊な場合についての具体的な値を求めると、

$$\left\{ \begin{array}{ll} z\text{方向}(\theta=0, \phi=0) & \chi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ -z\text{方向}(\theta=\pi, \phi=0) & \chi = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ x\text{方向}(\theta=\frac{\pi}{2}, \phi=0) & \chi = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (\text{式 I-18})$$

などとなる。

次に、散乱問題に若干触れておく。 z 方向に電子が入射し、中心場で散乱される場合を考えると、電子の波動関数は、

$$\psi \xrightarrow{r \rightarrow \infty} a \exp(ikz) + a'(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (\text{式 I-19})$$

と表せる。スピンの向きを $+z$ 方向とすると、【式 I-19】は

$$\psi \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \exp(ikz) + \begin{pmatrix} S_{11}(\theta, \phi) \\ S_{21}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (\text{式 I-20})$$

となる。ここでは、Dirac 方程式から導かれる、比較的小さい寄与のスピンの依存しない部分は無視している。スピン偏極した電子が散乱されるのは、スピン軌道相互作用のためであるが、これは後の項で述べる。 S_{mm} は散乱強度と呼ばれる量で、Legendre の多項式を使って、

$$\begin{aligned}
S_{11}(\theta, \phi) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} \left[(l+1)(e^{2i\eta_l} - 1) + l(e^{2i\eta_{l-1}} - 1) \right] P_l(\cos\theta) \\
&\equiv f(\theta)
\end{aligned} \tag{式 I-21}$$

$$\begin{aligned}
S_{21}(\theta, \phi) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=1}^{\infty} (-e^{2i\eta_l} + e^{2i\eta_{l-1}}) P_l^1(\cos\theta) e^{i\phi} \\
&\equiv g(\theta) e^{i\phi}
\end{aligned} \tag{式 I-22}$$

と表される。一方、 $-z$ 方向を向いたスピンの対しては、

$$\psi \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \exp(ikz) + \begin{pmatrix} -g(\theta)e^{-i\phi} \\ f(\theta) \end{pmatrix} \frac{\exp(ikr)}{r} \tag{式 I-23}$$

となる。これらを用いて一般の方向に向いたスピンの場合に拡張すると、 A 、 B を定数として、

$$A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{ikz} + B \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{ikz} = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} e^{ikz} \tag{式 I-24}$$

$$\begin{aligned}
A \begin{pmatrix} f(\theta) \\ g(\theta)e^{i\phi} \end{pmatrix} \frac{e^{ikr}}{r} + B \begin{pmatrix} -g(\theta)e^{-i\phi} \\ f(\theta) \end{pmatrix} \frac{e^{ikr}}{r} &= \begin{pmatrix} Af(\theta) - Bg(\theta)e^{-i\phi} \\ Bf(\theta) + Ag(\theta)e^{i\phi} \end{pmatrix} \frac{e^{ikr}}{r} \\
&= \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \end{pmatrix} \frac{e^{ikr}}{r}
\end{aligned} \tag{式 I-25}$$

が求まる。これより微分散乱断面積を求めると、

$$\begin{aligned}\sigma(\theta, \phi) &= \frac{|a'_1|^2 + |a'_2|^2}{|A|^2 + |B|^2} \\ &= (|f|^2 + |g|^2) \left[1 + S(\theta) \frac{-AB^*e^{i\phi} + A^*Be^{-i\phi}}{i(|A|^2 + |B|^2)} \right]\end{aligned}\quad (\text{式 I-26})$$

となる。ここで、 $S(\theta)$ は Sherman 関数と呼ばれる量で、スピン検出の効率を表す重要な量であり、

$$S(\theta) \equiv i \frac{fg^* - f^*g}{|f|^2 + |g|^2} \quad (\text{式 I-27})$$

と表される。

例として、【図 I-5】のように $A=1$ 、 $B=1$ （スピンの向きが x 方向）の時、【式 I-26】は、

$$\sigma(\theta, \phi) = (|f|^2 + |g|^2) [1 - S(\theta) \sin \phi] \quad (\text{式 I-28})$$

となるので、 ϕ の値に対して微分散乱断面積が、

$$\begin{cases} \sigma(\theta, \phi) = (|f|^2 + |g|^2) [1 - S(\theta)] & (\phi = 90^\circ) \\ \sigma(\theta, \phi) = (|f|^2 + |g|^2) [1 + S(\theta)] & (\phi = 270^\circ) \\ \sigma(\theta, \phi) = (|f|^2 + |g|^2) & (\phi = 0^\circ, 180^\circ) \end{cases} \quad (\text{式 I-29})$$

のように具体的に求まる。この例の場合、 $\phi = 90^\circ$ と $\phi = 270^\circ$ の 2 方向に散乱強度の違いがあることがわかり、この差がスピン偏極度を決めることになる。

【式 I-26】で与えられる微分散乱断面積を任意のスピン方向に対して表す一般式は、次のようになる。

$$\sigma(\theta, \phi) = (|f|^2 + |g|^2) [1 + S(\theta) \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}] \quad (\text{式 I-30})$$

ここで、 \mathbf{P} は入射電子のスピンの偏極を表すベクトルであり、 \mathbf{n} は散乱面に垂直なベクトルで、散乱前後の電子の方向ベクトル \mathbf{k} 、 \mathbf{k}' を用いて、

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{k}'}{|\mathbf{k} \times \mathbf{k}'|} \quad (\text{式 I-31})$$

である。【図 I-6】にこれら各ベクトルの間の関係を図示した。

尚、1 個の電子でなく、多数の電子系では、統計平均で物理量が表されるので、スピン偏極度 \mathbf{P} は密度行列 ρ

$$\rho = \sum_n w^{(n)} \begin{pmatrix} |a_1^{(n)}|^2 & a_1^{(n)} a_2^{(n)*} \\ a_1^{(n)*} a_2^{(n)} & |a_2^{(n)}|^2 \end{pmatrix} \quad (\text{式 I-32})$$

を用いて、スピン演算子 σ の期待値の統計平均として、

$$\mathbf{P} = \frac{\text{tr}\{\rho \sigma\}}{\text{tr}\{\rho\}} \quad (\text{式 I-33})$$

となるが、通常はもっと簡単に、ある量子化軸 (z 軸) に対して上向きスピンを持つ電子の個数と下向きのものをそれぞれ $N\uparrow$ 、 $N\downarrow$ とし、

$$P_z = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow} \quad (\text{式 I-34})$$

をスピン偏極度の定義とする。

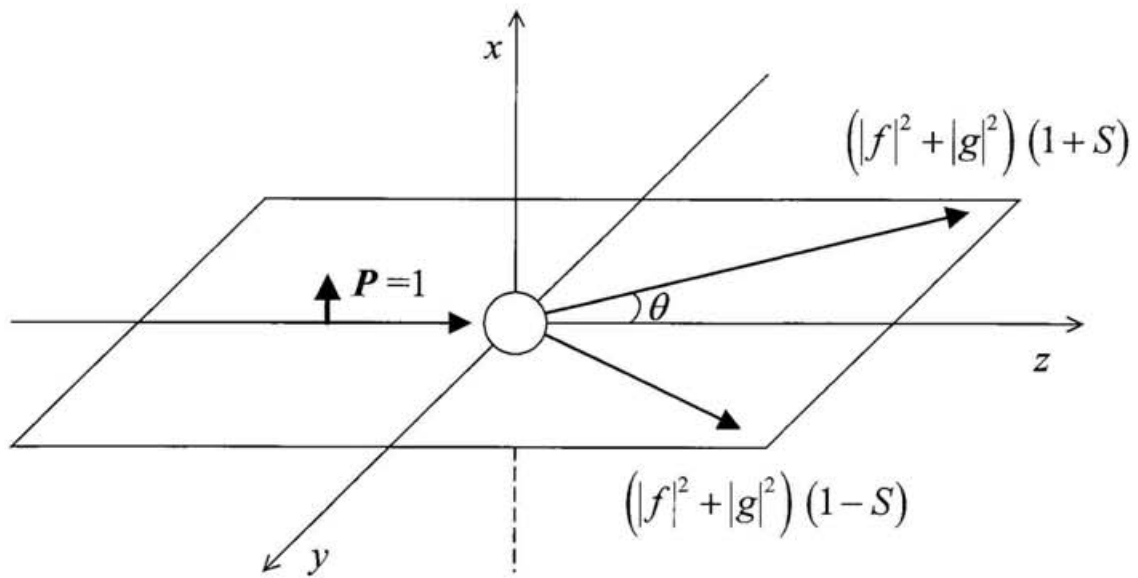


図 I-5 スピン偏極電子の散乱方向と、微分散乱断面積の非対称性の関係図。
射電子のスピンの向きが x 軸方向で、 $y-z$ 面に散乱される場合。

入

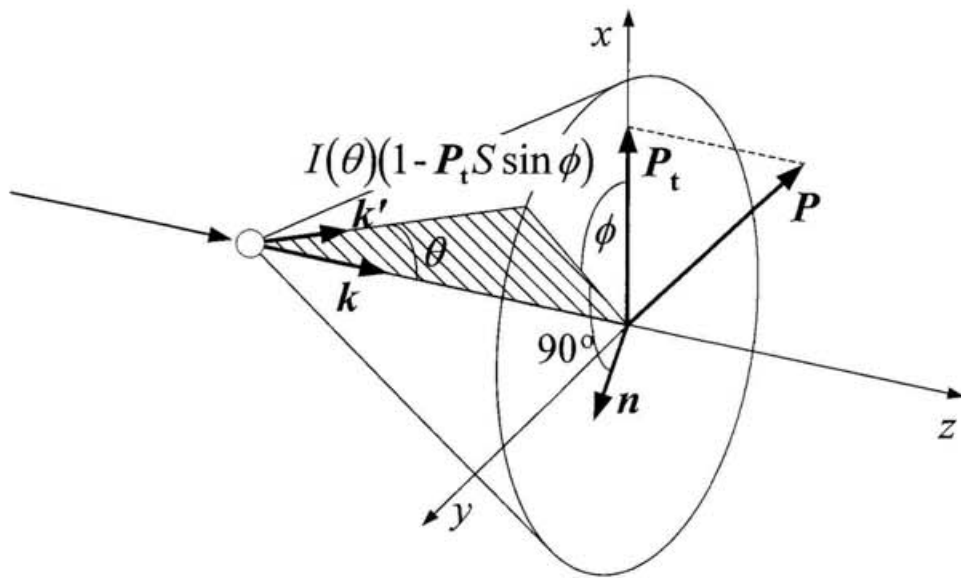


図 I-6 スピン偏極電子線の散乱。(Ref. 6より転載。)
スピンの向きが任意の方向を向いている場合。

I.2.3 スピン検出器の原理

スピン検出法については、1930 年頃にまで歴史をさかのぼらねばならない。Mott^{7,8}は、もし電子のエネルギーが 50 keV 以上かつ散乱角が 90 度以上ならば、大きい原子番号の原子核からの電子の散乱は、入射電子のスピンの方に依存すると予言した。彼の理論に基づいて、1940 年代の初め頃に、Shull ら⁹は Mott 検出器を製作した。それから現在に至るまで、様々な改良版、小型版の検出器が作られたが、Mott 検出器は、最もスタンダードなスピン検出器として利用されてきた。また、本研究の低エネルギー散乱型は、Mott 検出器と検出法の原理的なところは変わらない。

Dirac 方程式に立ち戻ると、原子核による中心力場中にある 1 個の電子のハミルトニアン H は、適当な近似を行って

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + V - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (\text{式 I-35})$$

と表すことができる。 p は運動量、 m は質量、 V はクーロンポテンシャル、 r は原子核からの距離、 \mathbf{l} は軌道角運動量、そして \mathbf{s} はスピン角運動量に相当する。第 1 項及び第 3 項は、非相対論的エネルギーを与え、第 2 項は古典的な相対論的質量補正項で、第 4 項は位置エネルギーに対する相対論的補正を与える。そして第 5 項のみがスピンに依存する量で、スピン軌道相互作用の項 ($\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ 項ともいう) である。この $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ 項のために、スピン偏極した電子の散乱方向に違いが生じてくるのである。定性的に見ると、この $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ 項は、本質的には磁氣的相互作用によるものである。電子が原子核の周りに軌道運動する (電子から見て原子核が電子の周りを回る) と、電子は原子核による軌道電流を感じ、すなわちそれは電子に磁場を及ぼす効果となる。磁場の大きさは電子と核の相対速度、つまり、軌道角運動量に比例する。1 個の電子に対するスピン軌道相互作用は、

$$\frac{1}{2}Z\left(\frac{e\hbar}{mc}\right)^2\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{AV} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (\text{式 I-36})$$

と書き表せる。ここで Z は原子番号である。これより、 $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ 項は原子番号に比例し、電子と原子核の距離の3乗に逆比例することがわかる。ここから得られる結論は、スピンを効率良く検出するためには、なるべく大きい原子番号を持つ元素をターゲットにし、電子を高速に加速することが求められるということである。また、多重散乱を避けるためには、すみやかに原子核から離れる後方散乱電子を検出する方が良い。

スピン偏極した電子がターゲットで散乱角 θ で散乱されると、【図 I-5】や【図 I-6】に示されているように、スピン偏極度 \mathbf{P} に応じて左右に散乱された電子の個数（それぞれ N_l 、 N_r ）に非対称が生じる。非対称度を As とすると、【式 I-30】で示したように、

$$As \equiv \frac{N_l - N_r}{N_l + N_r} = S(\theta) \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \quad (\text{式 I-37})$$

と記述される。実際の検出器では、実効的な Sherman 関数 S_{eff} を用いて、 As は以下のように表される。

$$As \equiv \frac{N_l - N_r}{N_l + N_r} = S_{eff} \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \quad (\text{式 I-38})$$

また、スピン検出器の性能を示す指標 FOM (Figure of Merit) は

$$\text{FOM} \equiv S_{eff}^2 \frac{I}{I_0} = \frac{1}{(\Delta P)^2 I_0} \quad (\text{式 I-39})$$

と表せる。 I_0 は入射電子強度、 I は散乱電子強度であり、 ΔP は次式

$$\Delta P = \frac{1}{\sqrt{S_{eff}^2 (N_l + N_r)}} \quad (\text{式 I-40})$$

で与えられるスピン偏極度の統計誤差である。有効 Sherman 関数 S_{eff} は、金の多重散乱により影響を受けるので、膜厚や電子の加速電圧などに依存する量である。Mott 検出器で S_{eff} を実際に求めるには、多重散乱を考えていない理論値と、膜厚を変えた測定で得られた非対称度の金の膜厚が 0 の時の外挿値を比較することにより得られる¹⁰。

実際の Mott 検出器の一例を【図 I-7¹⁰】にあげておく。この Mott 検出器では、金の蒸着薄膜のターゲットに 100 keV の電子を入射し、後方散乱された電子強度を測定する。入射電子のエネルギーが高いことから、特に他のタイプの検出器と区別するため高エネルギー Mott 検出器と呼ばれることもある。

スピン検出器の測定原理として、Mott 検出器の例をあげたが、後述する他の種類の検出器も、原理的には同じものが多い。すなわち、スピン軌道相互作用の大きい重い原子による、電子散乱微分断面積のスピンに依存する非対称性を利用している。他に、スピン軌道相互作用でなく交換相互作用を利用するタイプの検出器もある²。

I.2.4 いろいろの検出器

スピン検出器は、Shull らの Mott 検出器以来、いくつかの種類のもが開発されてきている。主なものをあげると、高エネルギー Mott 型、低エネルギー Mott 型、SPLEED (Spin-Polarized Low Energy Electron Diffraction)、低エネルギー散乱型などである。これらはそれぞれに特徴がある。高エネルギー Mott 検出器は、スピン検出器としての自己校正ができ、標準的なスピン検出器として使われている。しかし、電子を高エネルギーに加速 (100 keV) するため、放電を防ぐ対策やその装置からの安全対策のため、大変大型となる (典型的なもので数立方メートル) という欠点がある。そのため、ARUPS には不向きである。何種類かの改良型の Mott 検出器が考えられて、そのうち低エネルギーのミニ Mott 検出器は、円筒型¹¹あるいは球型^{12,13}光学系を用いることにより、比較的低エネルギー化を実現している。しかし、まだ高電圧を必要とし (約 20-40 kV)、また ARUPS に十分なほど小型ではない。ARUPS のために小型化を目指した検出器が提案された。SPLEED^{14,15}と低エネルギー散乱型検出器¹⁶の 2 つである。それらは共に低い電圧で動作し (100-250 V)、小型化 (典型的なものは 10^{-3} m³) を実現しており、ARUPS でその威力を発揮している。SPLEED はターゲットに W 単結晶を使用しており、その表面の清浄度を保つため頻繁なクリーニングが必要である。低エネルギー散乱型の検出器は化学的に不活性な金をターゲットにしているので、SPLEED と比べて検出効率がターゲット表面の清浄度に敏感でない。(勿論、しばしば真空中で金を蒸着する必要がある。) また、Mott 型以外の検出器は自己校正ができないという欠点を持つが、最近は標準試料により校正することが可能となってきたので、本質的な欠点ではなくなった。【表 I-1】にはこれらを含め、現在利用されているスピン検出器をまとめた。

分子科学研究所 UVSOR 施設のビームライン 5A に採用したのは、低エネルギー散乱型スピン検出器である。選考の理由は、1)まず他に比べて大変小型であることであること、2)他に比べて技術的に製作が容易であること (表中の Very low-energy electron diffraction 型などは製作、動作が非常に難しい¹⁷)、3)強度が大

きいので調整が容易なこと、4)ターゲットの清浄化の頻度が SPLEED に比べて格段に少ないこと、5)Sherman 関数が小さいにも関わらず、最も重要な装置の性能 FOM が他と同等であること、である。

| Analyzer type | Operating energy keV | Size m ³ | Target | Vacuum required torr | ΔE keV | I/I_0 % | S_{eff} | FOM $\times 10^{-4}$ |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|----------------------|----------------|--------------|--------------|----------------------|
| Mott, traditional | 100-120 | 1-10 | Thin Au foil | 10^{-5} | 10 | 0.15 | 0.26 | 1.0 |
| Mott, cylindrical retarding | 60-120 | 10^{-1} | Thin Au foil | 10^{-5} | 1.3 | 0.0001 | 0.33 | 0.001 |
| Mott, spherical retarding | 20 40 | 10^{-1} | Thin Au foil | 10^{-5} | 1.3 | 0.14 0.04 | 0.12 0.20 | 0.2 |
| Hg beam | 0.015 | 10^{-3} | Hg atoms | 10^{-5} | 0.002 | 0.028 | 0.37 | 0.4 |
| SPLEED | 0.105 | 10^{-3} | W crystal | 10^{-10} | 0.002 | 0.22 | 0.27 | 1.6 |
| Low-energy diffuse scattering | 0.150 | 10^{-3} | Au film | 10^{-9} | 0.040 | 0.9 | 0.11 | 1.0 |
| Very low-energy electron diffraction | 0.012 | 10^{-4} | Fe(100) crystal | 10^{-10} | 0.001 | 10 2 | 0.20 0.40 | 20 20 |

表 I-1 スピン検出器の種類。(Ref. 16を参考にした。)

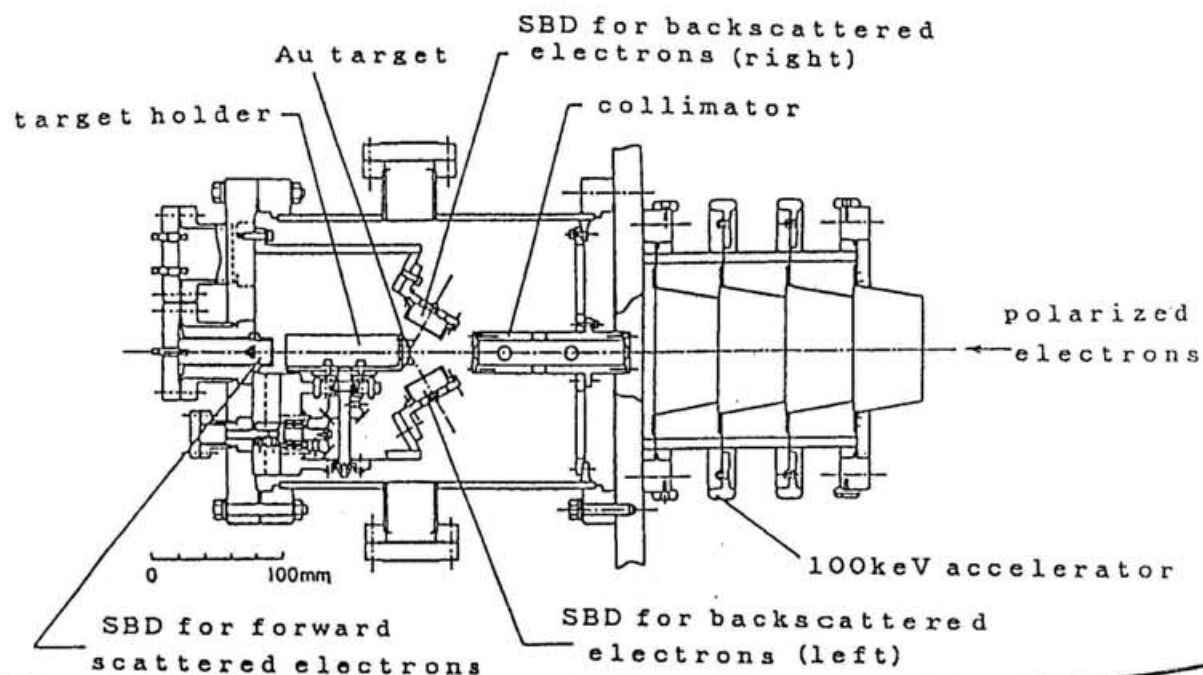


図 I-7 Mott 検出器の例。(Ref. 10より転載。)

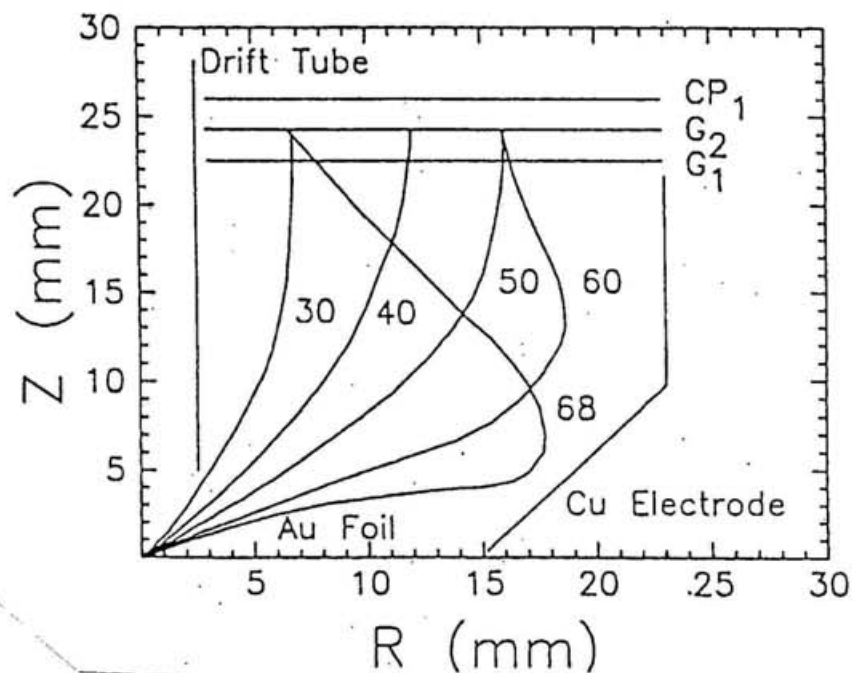


図 I-8 低エネルギー散乱型スピンドテクターにおける、
様々な散乱角での電子の軌道の例。(Ref. 18より転載。)

I.2.5 低エネルギー散乱型スピン検出器

低エネルギー散乱型スピン検出器についてもう少し触れておく。このタイプの検出器は、その動作原理が、電子の運動エネルギーが低い (150-250 eV)¹⁶ にもかかわらず、Mott 検出器同様、入射電子とターゲットのスピン軌道相互作用によっている。金の蒸着薄膜が散乱ターゲットとして使われているが、その理由はすでに述べたように、大きい原子番号の金は大きいスピン軌道相互作用を有するからであり、また、化学的に非活性だからである。

低エネルギー散乱型のスピン検出器は、金のターゲットで後方散乱された電子を検出するのであるが、その散乱断面積は入射電子のエネルギーや散乱角に依存する量である。【図 I-8¹⁸】は低エネルギー散乱型スピン検出器のターゲット付近での、散乱角に依存する散乱電子の軌道を示す。これよりだいたい 30 度から 60 度ほどの角度で散乱された電子が、取り込まれているのがわかる。【図 I-9】は、金のターゲットに入射する様々なエネルギーの電子の、atomic units で表した微分散乱断面積 σ 、偏極度 P 、及び $P^2\sigma$ (FOM に相当) の計算結果¹⁹ である。横軸は後方散乱の角度 (完全に後方で $\theta = 0^\circ$) である。例えば 250 eV のエネルギーでターゲットに衝突させたならば、30 度から 60 度の範囲では偏極度が大きく、そのため FOM が良いことが期待される。実際【表 I-1】を見れば、他の型の検出器とほぼ同じ FOM を持っている。またこの型の利点として、広い角度で電子を取り込むので信号強度が大きく、調整が比較的容易で、スペクトルを確認しながらスピン検出ができることがあげられる。検出器の校正のためにはスピン偏極度の既知な標準試料が必要になるという欠点があるが、 S_{eff} が小さいにも関わらず、信号強度が大きく、また小型であるため ARUPS が可能という点で有力な検出器である。

スピン検出器の動作原理は、スピン軌道相互作用の $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ 項によるので、散乱面に垂直なスピン偏極ベクトル \mathbf{P} の横方向成分を検出し、一方入射電子方向にそった縦方向成分は観測されない (【図 I-6】参照)。他方、II.2I.2.1 項「光電子分光とは」で述べたように、光電子の垂直放出は、試料表面に垂直な方向の運

動量成分を知るために、広く観測されている。電子の運動量は電子分光で通常使用される半球型電子エネルギー分析器で反転され、一方、スピン偏極ベクトル \mathbf{P} の方向は静電場で保存される。エネルギー分析器の出射部にスピン検出器を設置したのでは、試料表面に垂直方向のスピンはスピン検出器のターゲットの散乱面に垂直に入射される。これは、試料表面に垂直な方向成分のスピン偏極は、半球型エネルギー分析器とスピン検出器の組み合わせでは、検出できないことを意味する。いくつかの研究室で使われているスピン検出器は、スピン偏極度の測定にこのような制限がある。そこで、【図 II-1】に示したような、電子エネルギー分析器とスピン検出器の間に 90 度偏向器を導入し、これらを組み合わせた装置を考えた。【図 II-1】の配置で 90 度偏向器は、電子線の変えるがスピン方向（ \mathbf{P} の方向）は変えず、スピン軌道相互作用によるスピン検出器に必要な条件（つまり、スピン偏極ベクトル \mathbf{P} がターゲット面に対して横を向いているということ）を満たしている。試料表面に平行なスピン偏極成分と垂直な成分がこの検出系では同時に測定することが可能である。

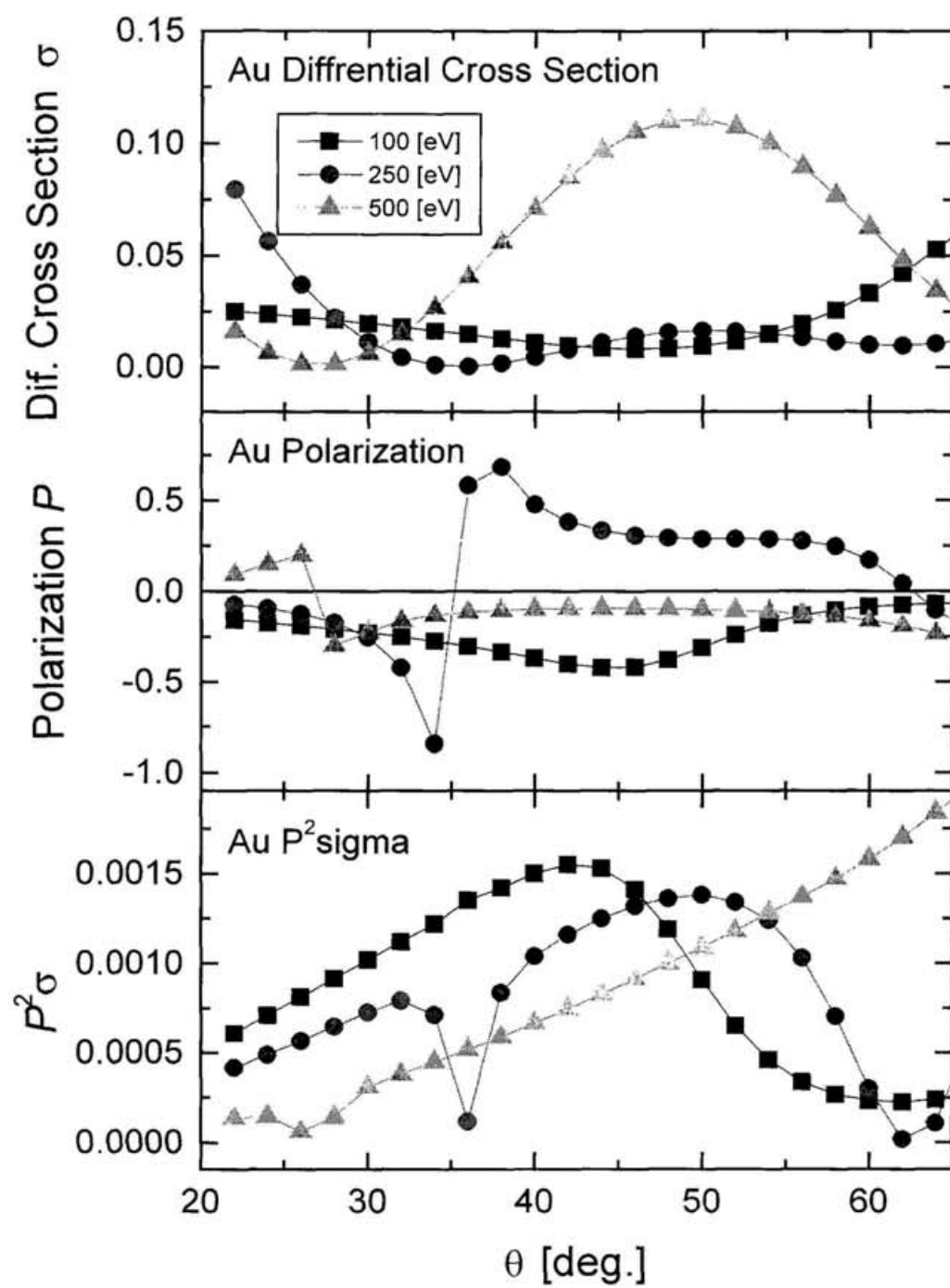


図 I-9 金の微分散乱断面積、スピン偏極度、FOM (Fink らの計算結果¹⁹⁾。

I.3 スピン偏極電子源

I.3.1 NEA

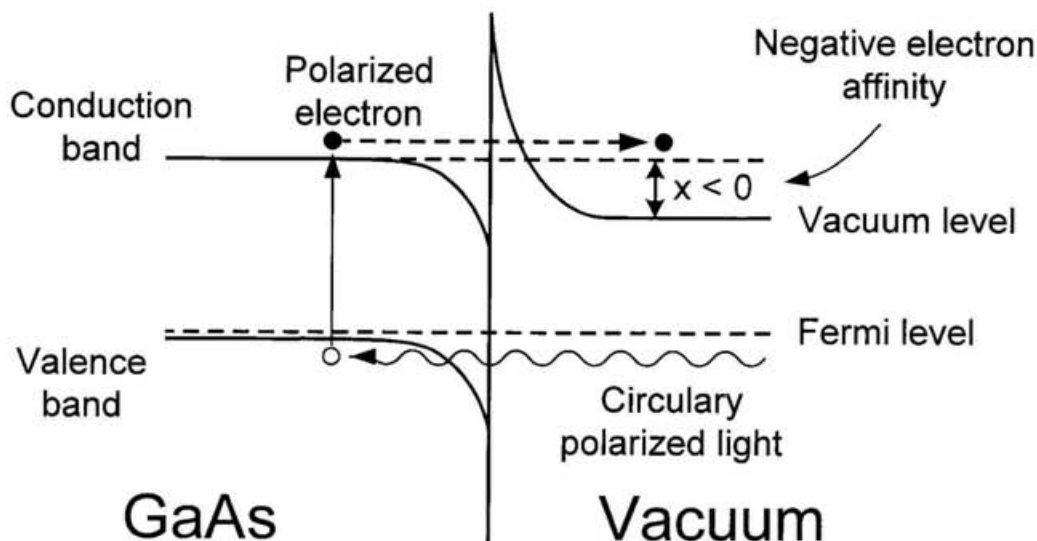


図 I-10 GaAs スピン偏極電子源の原理。

スピン偏極電子源としては、GaAs 系半導体結晶から円偏光で励起される光電子が良く利用されている²⁰ (【図 I-10】)。ここには大きく分けて 2 つの要点がある。1 つは光電子が効率良く真空中に放出されることと、もう 1 つはスピン偏極していることである。両者がそろって初めて、良質のスピン偏極電子源の条件が整う。ここでは、まず光電子放出に関して述べる。

バルクの伝導帯の底と表面での真空準位の差を電子親和力 χ という。電子親和力 χ の意味は、(1 個の) 電子を真空に取り出すのに必要なエネルギーであり、一般に χ は正の値を持つ。ところが GaAs 表面を活性化させることによって負の値を持つことが知られている。これを負の電子親和力 (Negative Electron

Affinity: NEA) といい、図からわかるように、表面の真空準位がバルクの伝導帯の底より低い位置にある。従って、GaAs のバンドギャップ（価電子帯の頂上から伝導帯の底までのエネルギー）に相当するエネルギーの光で励起された光電子は高い確率で真空中に放出されるのである。

GaAs を活性化し NEA 状態にするには、Cs 原子と酸素を共吸着させる方法が用いられている。その結果、長波長の光励起に対する光電子イールドが他の物質と比較して大変高くなり、良質のフォトカソードとしての実用が進んでいる。

I.3.2 円偏光

直接ギャップ型の半導体（バンドギャップ E_g は 1.52 eV）である GaAs のバンド構造を【図 I-11²¹】（左）に示した。GaAs の伝導帯は $s_{1/2}$ 状態で、価電子帯は $p_{3/2}$ と $p_{1/2}$ とに分離している。Γ 点（波数ベクトル $k=0$ ）での $p_{3/2}$ と $p_{1/2}$ のエネルギー差は $\Delta = 0.34$ eV である。 $p_{3/2}$ と $p_{1/2}$ はさらに、 $|m_j| = 3/2$ と $|m_j| = 1/2$ の状態があるが、Γ 点では縮退している。左右円偏光（ヘリシティはそれぞれ σ^- 、 σ^+ ）で励起する場合には、双極子遷移の選択則に従う。右回り偏光（ σ^+ ）で励起したとすると、選択則は $\Delta m_j = +1$ となり、【図 I-11】（右）の実線の遷移のみが可能である。ここで励起光のエネルギーを E_g よりわずかに高く（ $< \Delta$ ）すると、 $p_{3/2}$ からの励起のみが可能となる。遷移確率の割合は図の丸印の中にある数字で表せるので、スピン偏極度は【式 I-34】より

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \\
 &= \frac{1-3}{1+3} \\
 &= -50\%
 \end{aligned}
 \tag{式 I-41}$$

となる。当然ながら左回り偏光（ σ^- ）を用いれば、図の点線の遷移が起き、スピン偏極度は+50%となる。この 50%という値は理想値であり、実際の場合には

スピン偏極した電子は、フォノンや電子との散乱のためその情報を失うものが出てきて、もっと低い偏極度になる。また、真空中へのスピン偏極電子の引き出しには、前に述べた NEA 状態の活性化が必要となる。

GaAs の活性化面 (NEA 状態面) は、標準的なスピン偏極電子源として使われている。UVSOR のスピン分解光電子分光装置の性能評価に使用したのは、GaAs(100)である。もっとも、GaAs 系の人工格子面などは極めて高いスピン偏極度を実現する²²ので、製造法や取り扱いに困難が伴うが、将来の高スピン偏極電子源として期待されている。

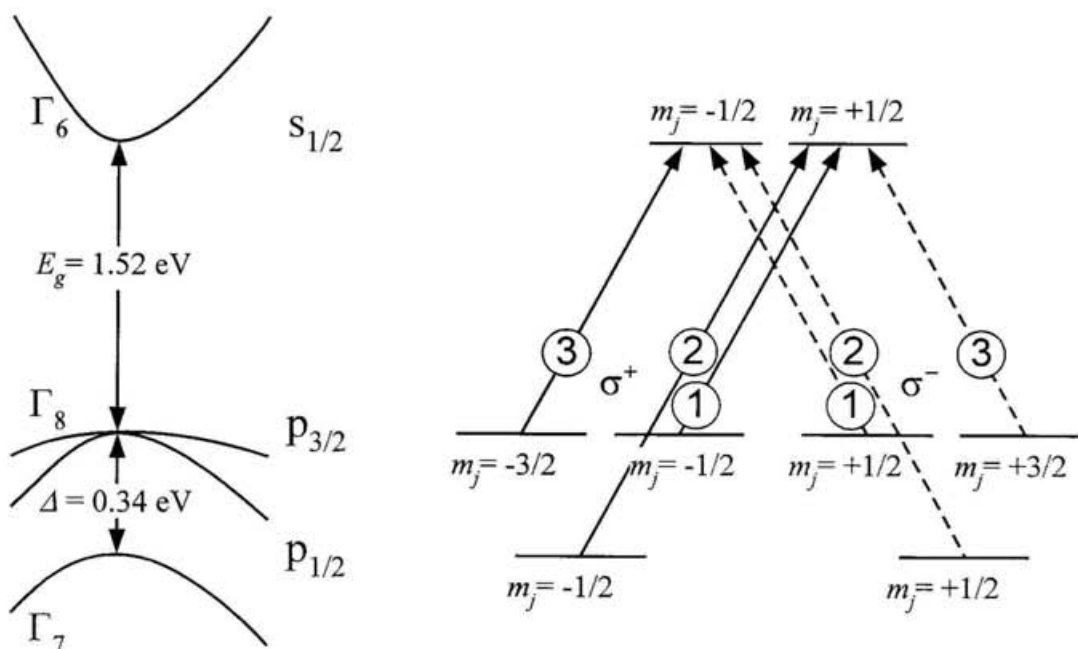


図 I-11 GaAs のバンド構造 (左) と、 Γ 点での円偏光による価電子の励起 (右)。

I.3.3 Cs と酸素の共吸着

GaAs の Γ 点上での円偏光による遷移で、電子がスピン偏極することはすでに述べた。さらに、スピン偏極した電子を真空に取り出すためには、GaAs 表面に Cs と酸素を共吸着させて NEA 状態を実現せねばならない。GaAs の NEA 表面を作るには、Cs と酸素を互いに吸着させる、いわゆる yo-yo テクニック、という手法が用いられている。また、人によっては Cs を常時吸着させながら、酸素を断続的に吸着させる方法を用いることもある。また、Cs と酸素の吸着量に関しては各自様々である。このように、「経験的な技術」でフォトカソードとして、あるいはスピン偏極電子源として、NEA 表面を作製しているのが現実である。従って、Cs と酸素が GaAs 基板上にどのように共吸着しているのか、それが NEA 状態をどのようにして作り出しているのか、といった基本的な問題は、実は良くわかっていない。詳しくは後の章に譲るが、この共吸着の機構を明らかにすることは、スピン偏極光電子分光にとっても、また、NEA 状態表面の解明にとっても重要である。

I.4 本研究の目的

I.4.1 研究の目的

本研究の目的は、大きく2つの部分に分かれる。1つ目は、角度分解可能なスピン分解光電子分光装置の製作及び性能評価である。固体物性の分野で、磁性体のみならず非磁性体のスピン情報を含めた電子状態を明らかにすることは、いま強く望まれており、そのための新たな装置を起動することが期待されている。2つ目は、スピン偏極電子源としてまたフォトカソードとして実用されている、GaAs(100)面上のCsと酸素の共吸着状態の研究である。これは、負の電子親和力（NEA）表面の形成メカニズムならびに、固体表面上のアルカリ原子と酸素の共吸着状態という表面科学の大きな問題を解き明かす上で重要な課題である。

I.4.2 論文の構成

本論文の構成は、「I章 序論」、「II章 スピンおよび角度分解光電子分光装置の製作」、「III章 O/Cs/GaAs(100)共吸着系の研究」、「IV章 結論」、「謝辞」として「参考文献」となっている。「I章 序論」では、SRUPSの研究に当たっての歴史的及び理論的背景に関して述べている。「II章 スピンおよび角度分解光電子分光装置の製作」では、実際に製作した装置に関してまとめた。「III章 O/Cs/GaAs(100)共吸着系の研究」は、スピン偏極電子源として使用したGaAs(100)表面上のCsとOの共吸着状態についての研究をまとめた。全体的に章ごとの相互関連は保ちながらも、特に、「II章」と「III章」はそれぞれ独立でも十分読めるように配慮した。

「軌道計算」、III.5節「スピン偏極電子源」、III.6節「性能評価」及びIII.7節「結論」の構成である。

**Hemi Spherical
Energy Analyzer**

Lens System 1

e⁻ Beam

$h\nu$

Sample

Lens System 2

90° Deflector

Channeltron

Gold Target

Lens System 3

**Grids, MCP,
Anode System**

10
10
10 mm

図 II-1 分子科学研究所 UVOSR 施設のビームライン BL-5A に建設された、スピンおよび角度分解光電子分光装置の 3 次元図。

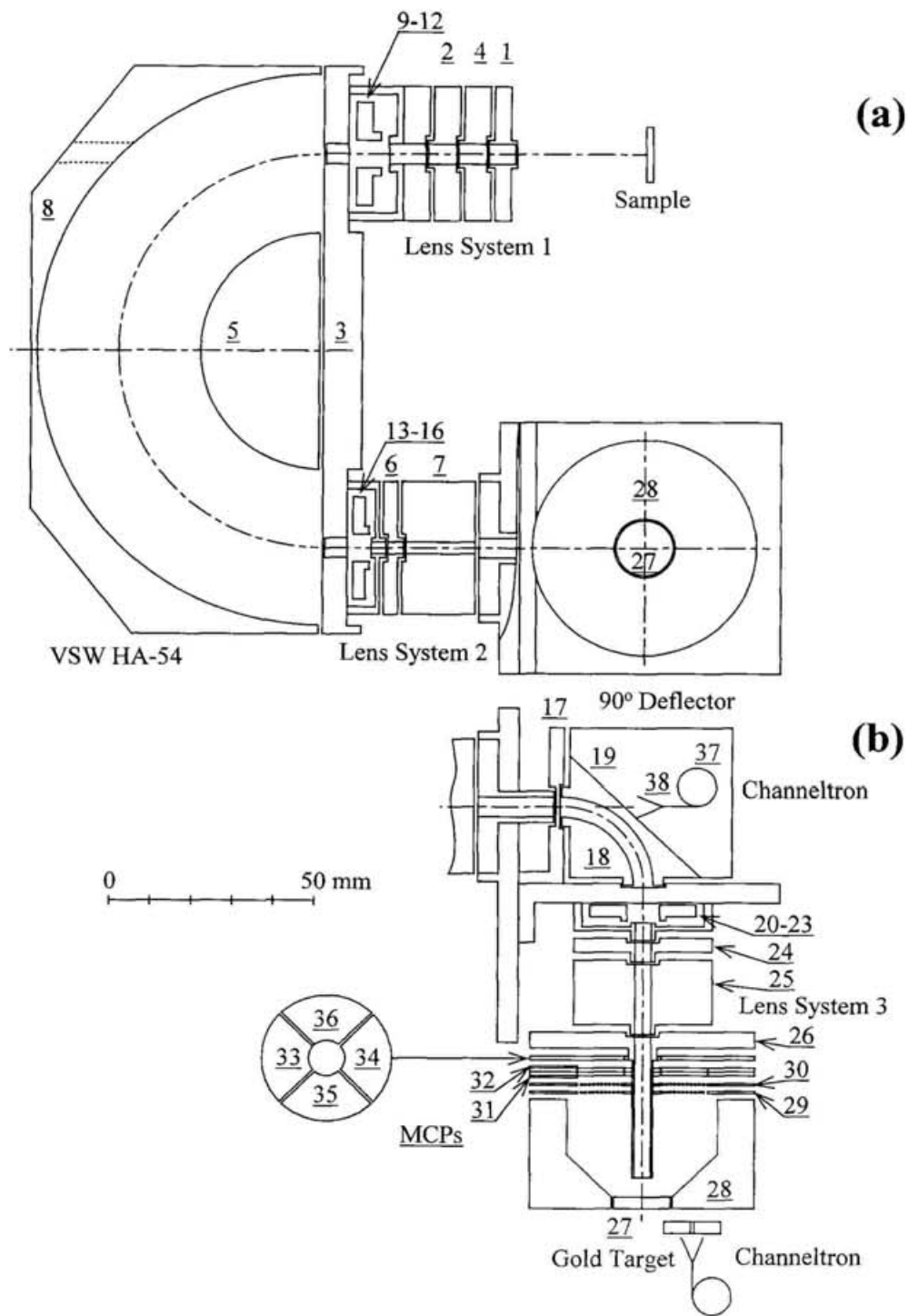


図 II-2 横方向からと、上方向から見た、スピンおよび角度分解光電子分光装置の 立
面図(a)、平面図(b)。

II.2 設計の基本概念

I章で述べたように、一般的に、スピン軌道相互作用の $I \cdot s$ 項によりスピン量子化軸の方向と軌道角運動量の方向が平行な場合のスピン偏極度が観測される。従って、試料表面に垂直な方向に放出された光電子の縦方向のスピン偏極度が知りたいのならば、半球型電子エネルギー分析器を通過した電子がそのままスピン検出器に至ると、スピン検出器の金のターゲットで散乱される電子からは、スピン偏極度を得ることはできないために、何らかの方法でスピン偏極方向がターゲットに対して横方向を向くようにせねばならない。そこで、低エネルギー散乱型スピン光電子分光装置を製作するに当たり、【図 II-1】及び【図 II-2】に示したように 90 度偏向器を、電子エネルギー分析器とスピン検出器の間に導入した。90 度偏向器は、電子の進行方向を変えるがスピン方向は変えないので、縦-横の変換をしたことになる。これにより、【図 II-2】(a)において、紙面に対して左右方向（すなわち試料表面に垂直な方向）と、紙面に対して上下方向（試料表面に平行な方向）のスピン偏極の成分が、この検出系では同時に測定することが可能となる。

<装置の構成>

【図 II-2】に描かれてるように、この電子光学系は、3 つの円筒レンズ系（電極 1、2、4；6、7；24、25）と、電子エネルギー分析器（電極 3、5、8）、90度偏向器（電極 17、18、19）、スピン検出器（電極 27-36）で構成されており、各円筒レンズ系には X-Y 方向の偏向部（電極 9-12、13-16、20-23）を有している。電子エネルギー分析器は市販の半径 50 mm の半球型（VSW 製 HA-54）で、他の部分は自家製である。全ての電子光学部品は、電子が絶縁面を見ないように、隣接する部品は互いに重なるように設計されている。これらの部品はアルミ製で、均一なポテンシャルになるよう表面にアクアダックが塗られている。90 度偏向器は、入射方向に、直径 1 mm の小さな穴を持ち、そこを通じて直進する電子をチャンネルトロン（電極 37、38）で観測することが可能である。スピン検

出器は、ドリフトチューブ（電極 26）、金のターゲット（電極 27）、ガード電極（電極 28）、2 つの二次電子阻止グリッド（電極 29、30）、マイクロチャンネルプレート（MCP）（電極 31,32）、そして四分割されたアノード（電極 33-36）で構成されている。金のターゲットは、外側のホルダーと中心部のターゲットに分割し、交換可能となっている。

スピン検出器は約 $0.15 \times 0.05 \times 0.05 \text{ m}^3$ の大きさである。全体の系は、磁気シールドの一枚板（Mu-metal）で囲まれて、試料チャンバー中で一軸回転可能なゴニオメータ上に設置されている。試料チャンバーは二重の Mu-metal で囲まれており、内部は 2 つのレベルを持っている。上のレベルには、低速電子線回折装置（LEED）、Auger 電子分光（AES）用の円筒型電子エネルギー分析器（CMA）、 Ne^+ スパッター用イオン銃、Cs 源、ガス（ O_2 ）導入機構、金属蒸着源が導入されており、下のレベルには、ゴニオメータ上のスピン分解光電子分光器、ネオン（ヘリウム）放電管、電子銃、そしてターゲットの交換機構がある。ターゲットは、超高真空下で蒸着用のチャンバーからトランスファーロードを用いて導入、交換することが可能となっている。またスピン検出器のシールドには、ターゲット出し入れのための穴があるが、ターゲットが直接電子源を望まず、また 2 次電子の回り込みも避けることができるようにカバーを施している。試料チャンバーは、ターボ分子ポンプ（340 l/sec）、2 つのイオンポンプ（それぞれ 400 l/sec）、チタンゲッターポンプ（ $2.3 \text{ l/sec} \cdot \text{cm}^2$ ）によって排気されている。通常の圧力は $1 \times 10^{-10} \text{ torr}$ で、作業中は $5 \times 10^{-10} \text{ torr}$ である。装置の写真を【図 II-3】に示しておく。

この光電子分光装置は、ヘリカルアンジュレータからの 5-250 eV のエネルギーの円偏光で、物質のスピンおよび角度分解解析を行うために設計されている。新しい分光器²³とヘリカルアンジュレータ²⁴はすでに UVSOR 施設のビームライン BL-5A に建設されている。

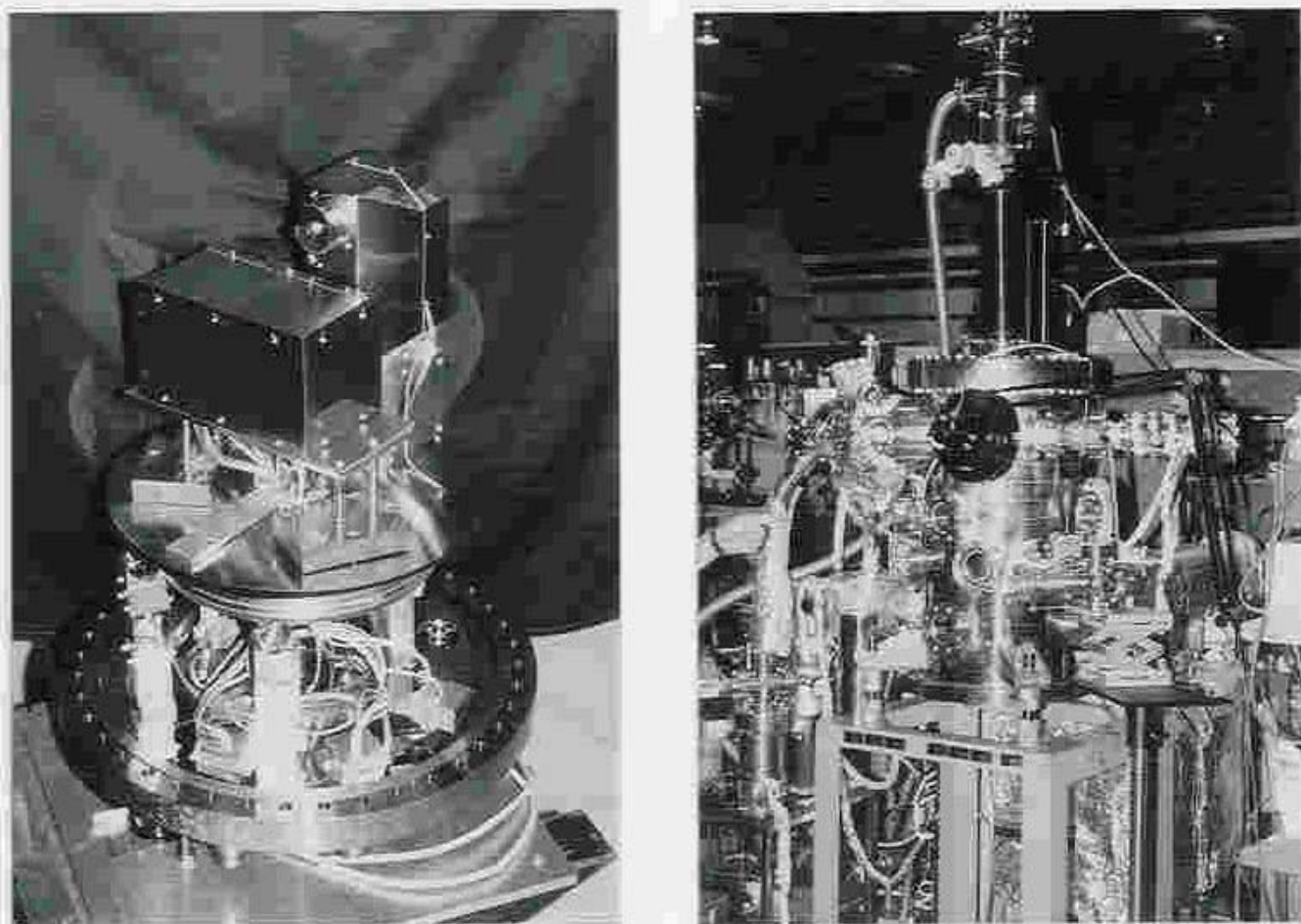


図 II-3 ゴニオメータ上に設置された電子エネルギー分析器とスピン検出器（左）と、超高真空チャンバー全景（右）の写真。

II.3 回路構成

電気回路システムの設計目的は、光電子の運動エネルギーを解析し、それら光電子を一定のエネルギー（100-250 eV）に加速し、強度を失うことなくレンズと偏向器を通じスピン検出器に輸送し、スピン偏極度を検出することである。そのために回路設計に求められる仕様は、電子エネルギー分析器の阻止電圧電源の出力 E : 0-300 V、分解能 ΔE : 0.1-0.5 V、安定性（出力電圧の揺らぎ）0.01 % 以下であり、それらの条件を満たすように、設計した。電気回路システムの概略図を【図 II-4】に示した。この電子光学系を制御するために必要なポテンシャルは、電源と抵抗分割によるポテンシャル分割器によって供給されている。入射レンズ系 1 と電子エネルギー分析器の電位は、電子線を最適化するためコンピュータ制御可能な高安定電源（電位 V1-V5、V8、V9-V12）（ADVANTEST R6161、R6145）によって供給されている。一定のパスエネルギー（通常 10-30 eV）を持ってエネルギー分析器を出た電子は、100-250 eV まで加速される。レンズ系（電位 V6、V7）の電源（ADVANTEST R6161）もまた、コンピュータ制御の高安定なものである。電子線は偏向器により 90 度曲げられ、その後金のターゲットの前方のドリフトチューブに導かれる。電子線は、小さな発散角のドリフトチューブ内の、定電場空間に輸送される。ドリフトチューブの電極の電位は、ターゲットの電位と同じである。実際の電気回路では、電極 18-30 の電位は、高安定な電源 V17（ADVANTEST R6161）上にフロートした定電圧電源とポテンシャル分割器で供給されている。電源 V17 はコンピュータ制御である。他方、MCP と 4 分割されたアノードは、簡便のためグラウンドからの一定電位（約 2 kV）にセットされている。MCP の効率は光電子の運動エネルギーに依存するが、それらのポテンシャルは電子を検出するのに十分高いため、一定電位でもその影響は小さいと考えた。

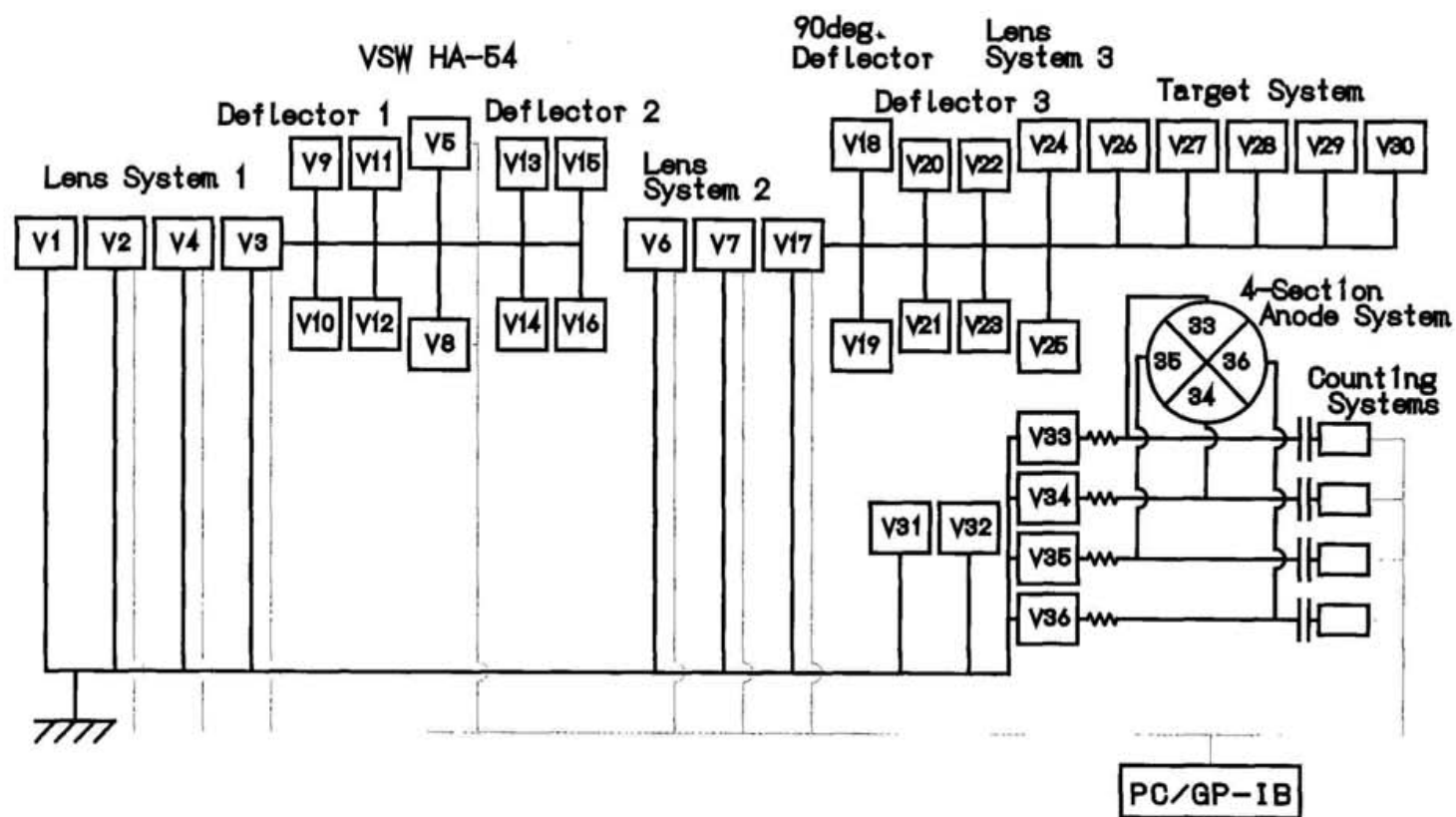


図 II-4 電気回路構成図。電位 V18-V30 は V17 の上に電氣的に浮いている。

＜調整・最適化＞

電子光学系の最適パラメータ（すなわち各電極の最適電位）は、初め電子銃を用いて試料表面で弾性散乱された電子を利用し、電子の運動エネルギーが約 150-300 eV の範囲で決めた²⁵。引き続き He (Ne) 放電管を用いて試料表面からの光電子を利用し、低エネルギー領域でのパラメータを決めた。放電管を用いた場合、光電子の運動エネルギーはせいぜい 15 eV 程度（He-I 共鳴線の場合）までであり、電子線を用いて決めた範囲とはつながらない。そこで、光電子の運動エネルギーをあげるため、試料にバイアスをかけた。その際試料と電子分析器の間に電場勾配が生じるため、その影響を光電子が受けて軌道がそれないように試料表面から垂直に放出された光電子のみを、その軸に沿って電子分析器に入射するように細心の注意を払った。これにより、電子銃利用時と放電管利用時のパラメータがつながり、広範囲のエネルギーで最適化することができた。

電子光学系パラメータの最適化は、入射レンズ系より順に行った。具体的には、入射レンズ系のパラメータは、まず半球型電子エネルギー分析器の外球を検出器として最適化した後、エネルギー分析した電子を用いて出射レンズと 90 度偏向器に入っていく電子を測定し、その電流強度を最大にすることにより決めた。その上で、出射レンズ系のパラメータを、90 度偏向器の後方に位置するチャンネルトロンで電子強度を観測することにより決定した。ちなみにこの段階で、通常の電子エネルギー分析器としての最適パラメータが決定されただけでなく、電子エネルギー分析器からの電子が軸上を通るように最適化したことになる。スピン検出器部については、さらに 90 度偏向器を動作させる必要がある。90 度偏向器及びそれ以降のレンズ系は、ターゲットの中心位置に置いた口径 1.8 mm のチャンネルトロンで電子強度を観測し、最大値をとるように決めた。ターゲット以降のパラメータは、このチャンネルトロンを取り外し再び金のターゲットを設置し、MCP 後方のアノードで信号強度を測り、最大値で最適パラメータとした。

【図 II-5】、【図 II-6】はそれぞれレンズ系 2 と 3 のパラメータを決定するための実験の例を示す。電子エネルギー分析器のパスエネルギーとターゲットに入射する電子の運動エネルギーがそれぞれ 30 と 230 eV とした時の、レンズ電位 V6 と V7 【図 II-5】、及び電位 V24 と V25 の関数の電子強度三次元図及び二次元等高線図【図 II-6】である。図の最も強度の大きい領域を最適値として選んだ。上に述べた実験的方法で得られた最適パラメータは、【表 II-1】にまとめである。

| Lens parameters | | $V_{\text{pass}}=30 \text{ V}$ |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| $V3=V_{\text{pass}}+E_k$ | $V5=1.79V_{\text{pass}}+E_k$ | $V6=V3+39$ |
| $V7=V3+122.9$ | $V8=0.569V_{\text{pass}}+E_k$ | $V17=V3+200$ |
| $V18=V17+164.96$ | $V19=V17-95.60$ | $V24=V17-210$ |
| $V25=V17-169$ | $V26=V17$ | $V27=V17$ |
| $V28=V17-1$ | $V29=V17+1$ | $V30=V17+1$ |

表 II-1 最適化された主な（アースを基準とした）電子光学パラメーター一覧表。最適化に当たっては電子銃と He(Ne)放電管を用いた。電子エネルギー分析器のパスエネルギー eV_{pass} と加速エネルギーはそれぞれ、30 eV と 200 eV である。 E_k は試料から放出された電子の運動エネルギーである。

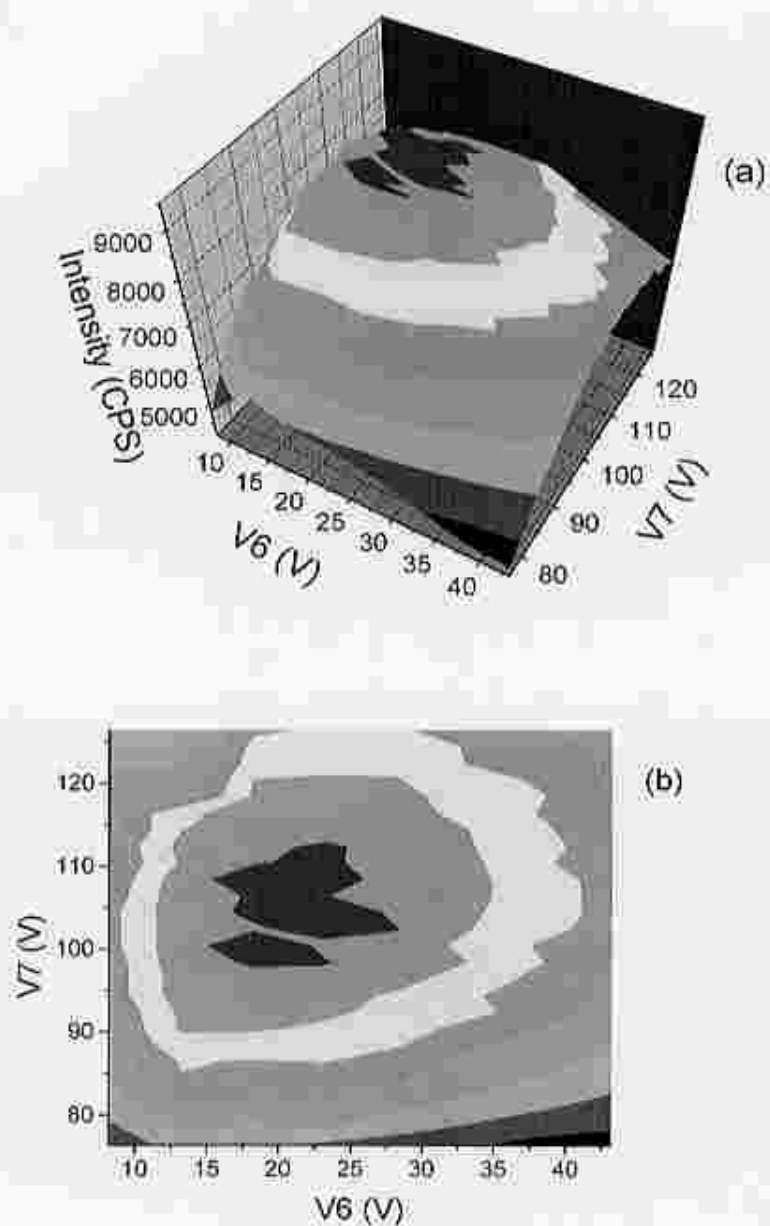


図 II-5 電極 6 及び 7 の電圧 V_6 と V_7 の関数として、90 度偏向器後方のチャンネルトロンでの光電子強度をプロットしたもの。(a)が三次元図、(b)はその二次元投影図である。バスエネルギーと加速エネルギーはそれぞれ 30 eV 200 eV に固定した。図中の最も強度の大きいところを最適値として採用した。

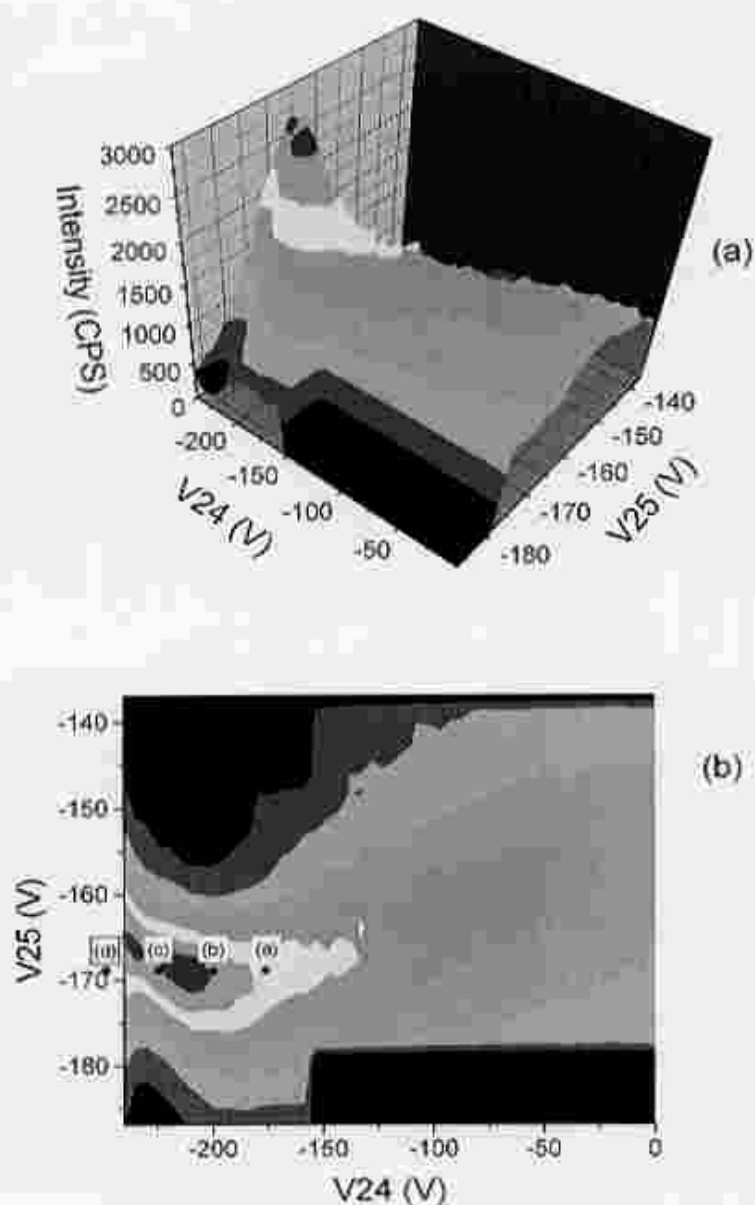


図 11-6 電極 24 及び 25 の電圧 V_{24} と V_{25} の関数として、ターゲット位置に設置した口径 1.8 mm のチャンネルトロンでの光電子強度をプロットしたもの。(a)が三次元図、(b)はその二次元投影図である。図中の最も強度の大きいところを最適値として採用した。(b)図の中の小さい記号(a)から(d)は【図 11-8】に同じ。

II.4 軌道計算

II.4.1 レンズ系

実験的に求めた光学パラメータを計算値と比較することは重要である。そこでレンズ系のレイトレースを Kisker²⁶と似た方法で行った。軸に沿った電子軌道は Runge-Kutta 法²⁷で行った。ここで簡単に計算方法に触れておこう。まず、出発点として半径 r の円筒座標を考え、中心軸を z 軸方向とし、軸上のポテンシャル Φ を考えると、求める軌道の微分方程式は次のようになる。

$$\Phi^* \frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \Phi^*}{\partial z} \cdot \frac{dr}{dz} + \frac{4}{r} \cdot \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{式 II-1})$$

ここで、 Φ^* は $\Phi^* \equiv \Phi_0 + \Phi$ を満たし、 Φ_0 は初期運動エネルギーのポテンシャル換算量である。軸上ポテンシャル Φ がわかれば、軌道ポテンシャル Φ^* が【式 II-1】より求まる。ここでさらに

$$R \equiv r \Phi^* (z)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{式 II-2})$$

を用いると、【式 II-1】は

$$R'' + T \cdot R = 0 \quad (\text{式 II-3})$$

となる。ただし $R'' = \partial^2 R / \partial z^2$ 、 $T(z) = 3/16 \left(\Phi''(z) / \Phi^*(z) \right)^2$ 、 $\Phi'' = \partial \Phi^* / \partial z$ とした。

ステップ幅 h とし、 $z_n = n \cdot h$ (n : 整数) とすれば【式 II-3】は次のように解ける。

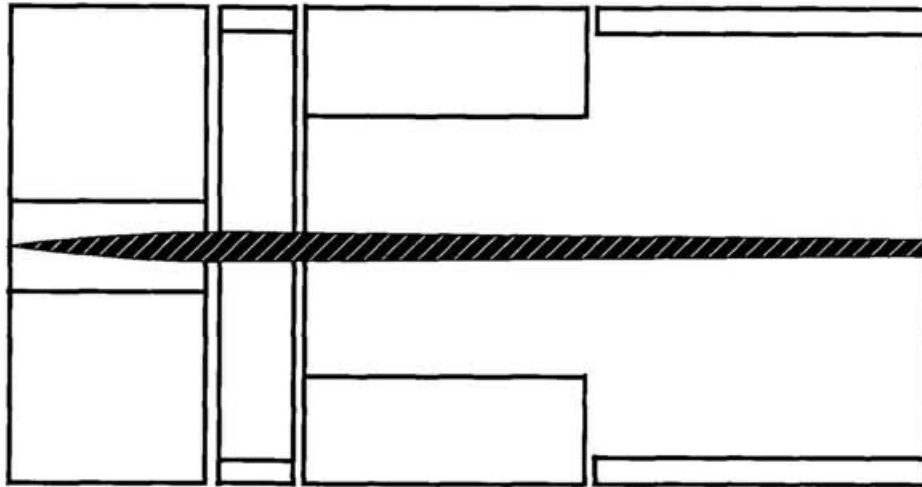
$$R_{n+1} = R_n \left[1 - \frac{h^2}{6} \left(T_n + 2T_{n+1/2} - \frac{h^2}{4} \cdot T_n \cdot T_{n+1/2} \right) \right] + R'_n \cdot h \left(1 - \frac{h^2}{6} \cdot T_{n+1/2} \right) \quad (\text{式 II-4})$$

$$R'_{n+1} = -R_n \cdot \frac{h}{6} \left(T_n + 4T_{n+1/2} - \frac{h^2}{2} \cdot T_n \cdot T_{n+1/2} \right) + R'_n \left(1 - \frac{h^2}{3} \cdot T_{n+1/2} \right) - \frac{h}{6} \cdot T_{n+1} \cdot R_{n+1} \quad (\text{式 II-5})$$

あとは初期条件を適当に与え、これらを具体的に解けば良い。尚、計算の便宜上ポテンシャル ϕ は数表を用いた。

【図 II-7】と【図 II-8】はそれぞれ、レンズ系2と3の典型的なレイトレースの結果を示している。電位24をのぞいて、各電位は【表 II-1】に示されたものを用いた。【図 II-7】の(a)と(b)はそれぞれ、レンズの中心から1度の広がりを持って入射した電子軌道と、同じ角度で中心から0.05 mm離れた位置から入射した電子軌道を示す。結果は、電子はレンズの軸にほぼ平行で、90度偏向器に対して放出角0.14-0.27度で出射し、電子線の大きさは直径0.2 mmであることを示す。これらの電子は90度偏向器で良く偏向され、大きさは2 mm以下、角度0.3度以下で90度偏向器の出口に至る。【図 II-8】はレンズ24のいくつかの電圧に対する、レンズ中心から角1度で入射した電子軌道を示す。電子はレンズ24のポテンシャルが-250 eV以下の時散乱され、また-175 eV以上の時発散が大きくなる。従ってレンズ24の最適ポテンシャルは-200 から-225 eVと考えられる。【図 II-6】(実験で求めたレンズパラメータ)の図中にある(a)から(d)の点は、【図 II-8】の(a)から(d)に相当し、実験とレイトレースの結果は良い一致を見ている。他のレンズに対しても、実験と計算の結果は良く一致しており、【表 II-1】のレンズパラメータの有効性が確かめられた。

(a)



(b)

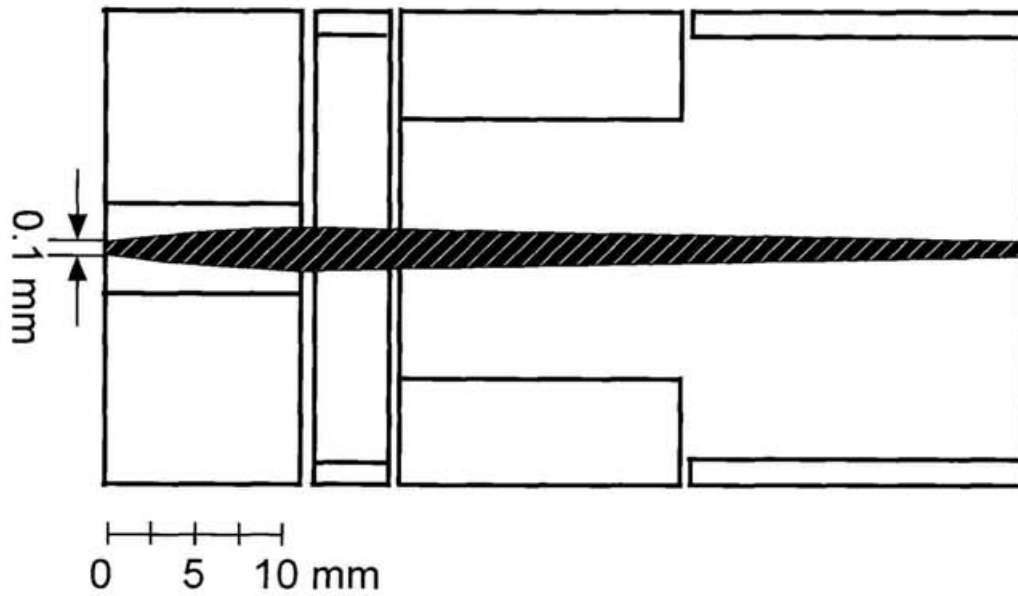


図 II-7 レンズ系 2 のレイトレース。電子光学系のパラメータは【表 II-1】のものを
使用した。(a) レンズの中心から 1 度の広がりを持って入射した電子軌道と、
(b) 1 度の広がりを持って中心から 0.05 mm 離れた位置から入射した電子軌道。

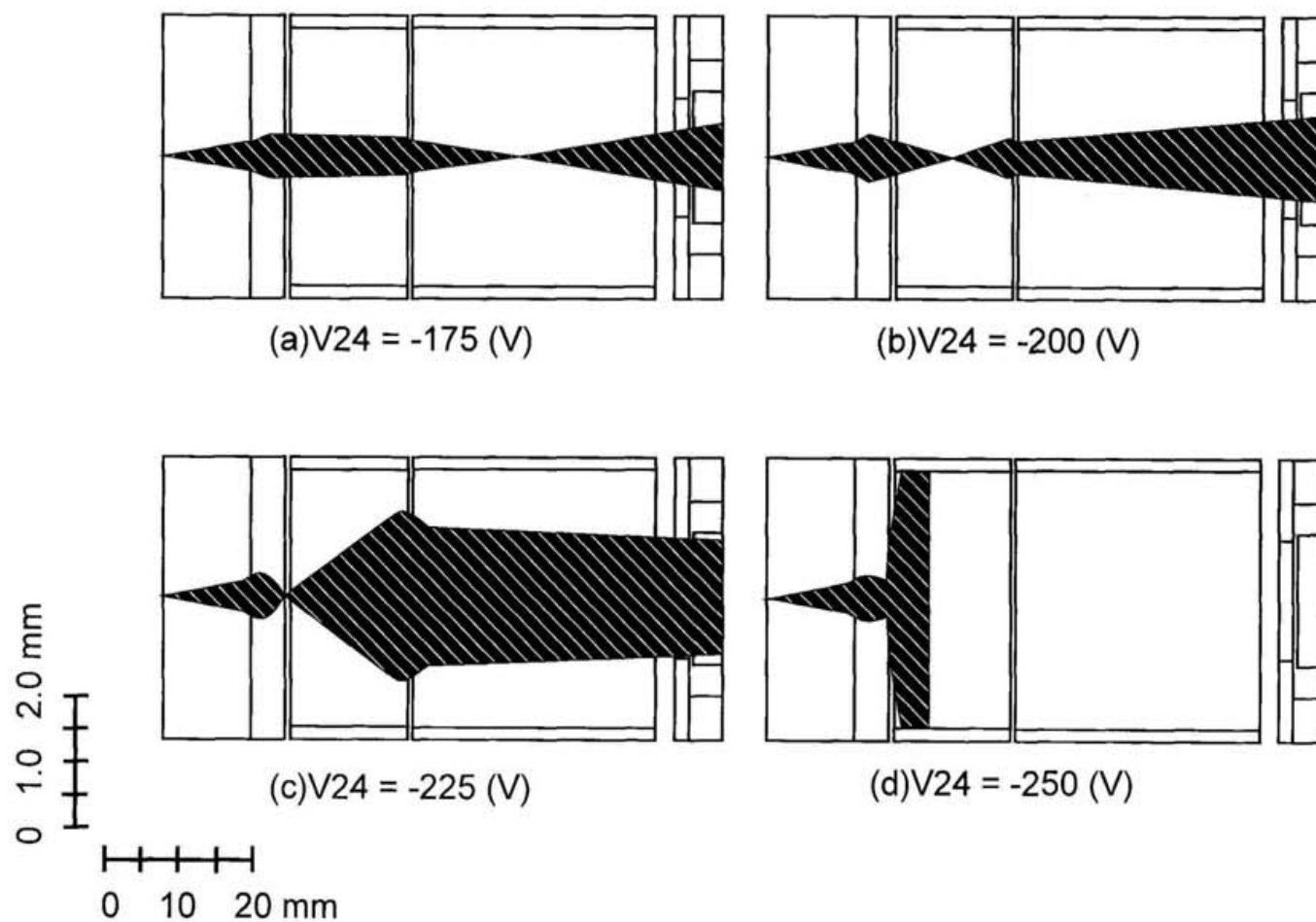


図 II-8 レンズ系 3 (90 度偏向器と金のターゲットの間のレンズ) の、電極 24 を関数としてのレイトレース。他の電子光学パラメータは【表 II-1】のものを使用した。

II.4.2 スピン検出器

ターゲットから後方散乱された電子のレイトレースでは、前に述べた Kisker の方法ではなく、差分法で行った。その理由は、スピン検出器からの散乱電子は軸に近いとは限らず、近軸近似した方法では誤差が大きくなり、計算できなくなるためである。計算法の概略を以下に示す。

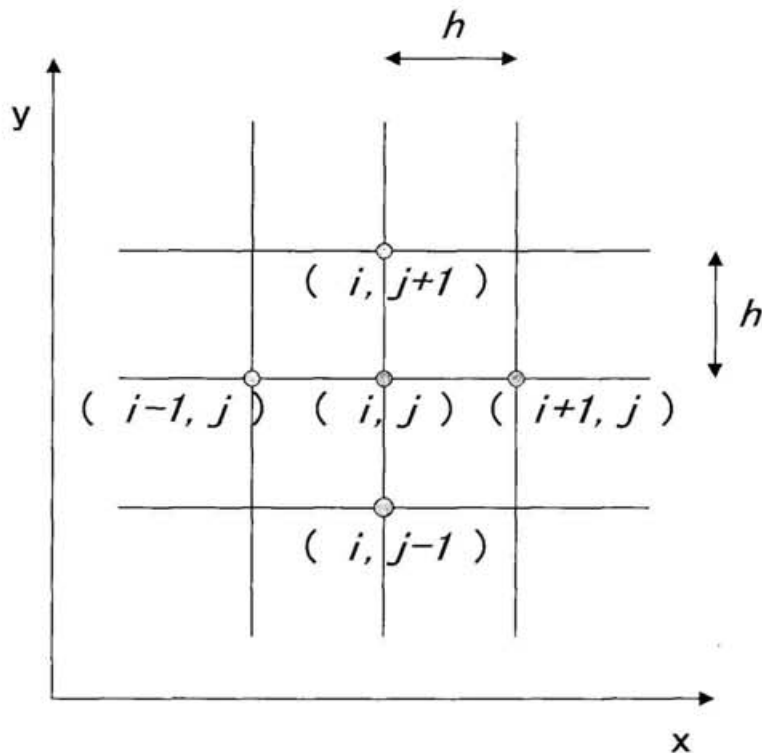


図 II-9 差分法での計算点の概念図。二次元直交座標の格子点 (i, j) を中心に、距離 h の 4 つの最隣接格子点を考える。

まず、2次元直交座標系でのポテンシャル分布を考える。基準点 (x, y) から最近接格子点までの格子間隔を h 、ポテンシャルを ϕ とした場合、差分は

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\Phi(x+h, y) - \Phi(x, y)}{h} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \left\{ \frac{\Phi(x+h, y) - \Phi(x, y)}{h} - \frac{\Phi(x, y) - \Phi(x-h, y)}{h} \right\} \cdot \frac{1}{h} \\ \quad = \frac{\Phi(x+h, y) - 2\Phi(x, y) + \Phi(x-h, y)}{h^2} \end{cases} \quad (\text{式 II-6})$$

である（ x についてのみ記したが、 y についても同じ）。基準点座標を (i, j) とすると（【図 II-9】参照）、ラプラス方程式

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{式 II-7})$$

を満たす解は次式のようになる。

$$\Phi_{i,j} = \frac{1}{4} (\Phi_{i+1,j} + \Phi_{i-1,j} + \Phi_{i,j+1} + \Phi_{i,j-1}) \quad (\text{式 II-8})$$

これを境界条件の下で Gauss-Seidel 法で、適当な収束条件を満たすまで逐次繰り返し、各格子点でのポテンシャルを解けば良い。

計算結果は【図 II-10】に示してある。各曲線は角 10 度ごとの電子軌道を示す。ターゲット、ガード、グリッドの電位は【表 II-1】のものを使用した。【図 II-10】は、ターゲット中心から、30 から 70 度の角度で散乱された電子は MCP とアノードで良く検出されることを示している。ターゲットの中心から直径 2 mm 以内でも計算を行ったが、【図 II-10】と同様な電子軌道を描いた。【図 I-9】を再び見るならば、Sherman 関数と散乱断面積によって与えられる FOM は 100-250 eV の電子では 50 度あたりに幅 40 度のピークを持つ。また計算結果は、Scheinfein らの結果¹⁸【図 I-8】とも良い一致を見せている。これらのことから、【表 II-1】のパラメータは、スピン検出器にとって満足のいくものであることが裏付けられた。

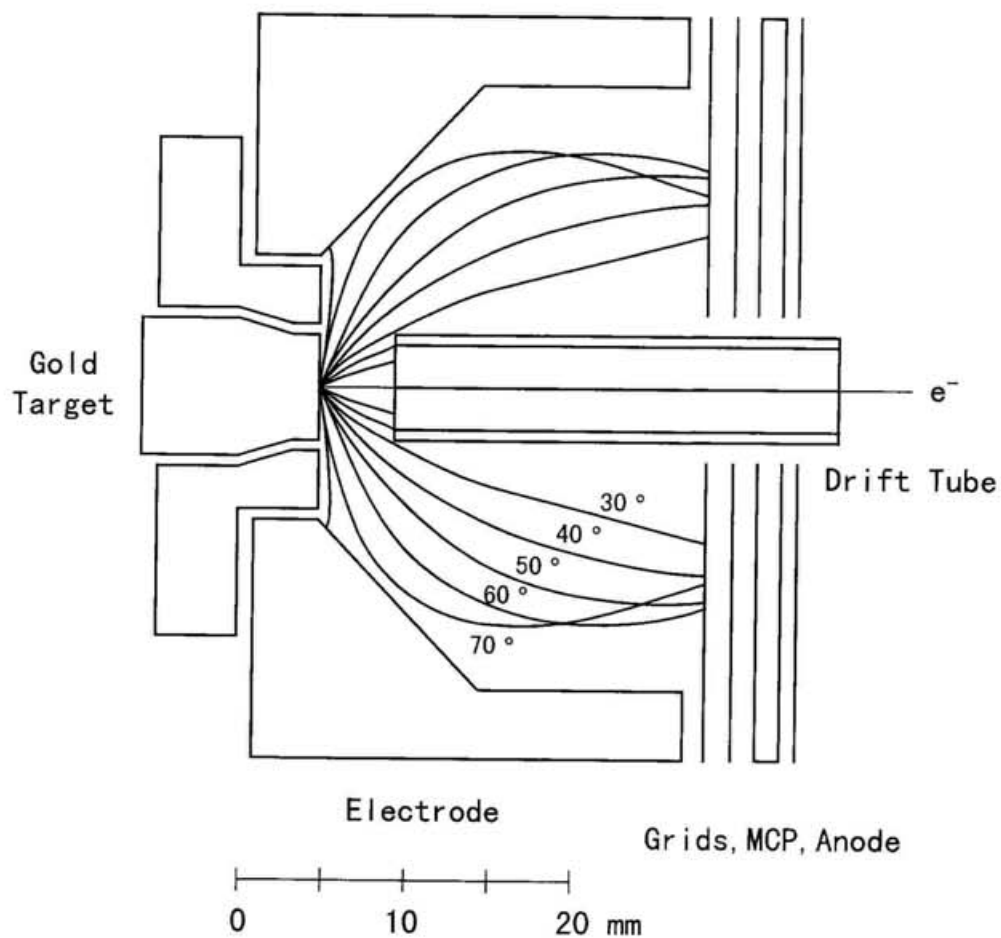


図 II-10 ターゲット近傍の後方散乱した電子のレイトレース。それぞれの曲線は 10 度ステップでの電子の軌跡である。

II.5 スピン偏極電子源

II.5.1 試料の準備

試料は、フルウチ化学より入手した p 型亜鉛ドーパ (dopant Zn: $1.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) GaAs(100)ウェハーを使用した。試料の清浄化は、良く知られるイオンスパッターとアニールの方法で行った。一般的には、スパッターに使用するイオン種は Ar^+ を使用するが、GaAs など柔らかい物質にはより軽い方が望ましく、 Ne^+ を使用した。光電子分光装置自体の性能評価には、つまり、電子エネルギー分析器としての性能を調べるためには、試料として GaAs(100)表面を利用した。

スピン検出器の性能を評価するのに、さらに GaAs(100)清浄面を基板とした NEA 表面を作製した。そのため、GaAs(100)表面に Cs と酸素を交互に吸着させる、いわゆる yo-yo テクニック²⁸を用いて、O/Cs/GaAs(100)NEA 表面を作製した。尚、Cs 源は SAES Getters 製の Cs dispenser を、酸素は高純度仕様のものを使用した。NEA 状態の作製中、白色ライト (W ランプ) または He-Ne レーザーを試料に照射し、試料電流をモニターし、電流値 (全光電子放出量の大きさ) が余り変化しなくなるところを NEA 状態とした。【図 II-11】に NEA 面を作製中の全光電子放出量の変化の 1 例を示した。

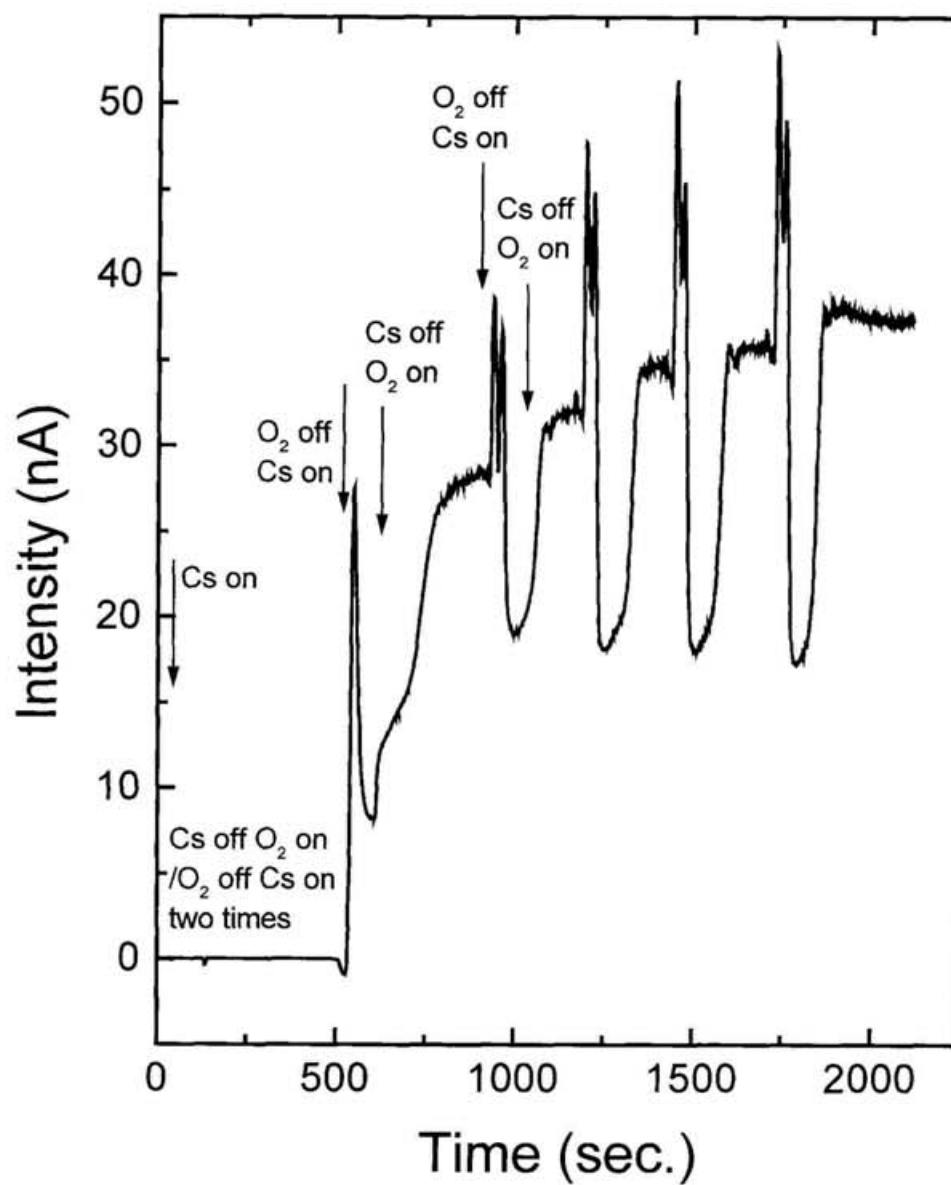


図 II-11 NEA 作製中の全光電子放出量の変化の一例。

II.5.2 円偏光

スピン分解光電子分光のためには、励起光として、円偏光した光源が必要である (II.3I.3.2「円偏光」参照)。光源は、チタン-サファイアレーザーの光を用い、それをポッケルスセルを通して円偏光にした。実際に使用したレーザーは、COHERENT 製 Titanium: Sapphire Laser (COHERENT 890) である。このチタン-サファイアレーザーの出力 (Mid Wavelength Optics Set で) は、2.5 W の入力に対し 200 mW で、エネルギー範囲は、約 1.3-1.5 eV (波長に換算し約 830-950 nm) である。ポッケルスセルの材料は、KD*P (KD_2PO_4) 結晶である。レーザーの光軸をポッケルスセルの結晶軸に合わせて配置 (光学系の配置とポッケルスセルの写真は、【図 II-12】に示す) し、ポッケルスセルへの印加電圧と偏光度の関係をレーザー光のエネルギーを変えて測定したものを【図 II-13】に示した。これより電圧 ± 2.9 kV で 99 %以上の偏光度が得られることがわかった。印加電圧 (± 2.9 kV) の正負の符号を変えることにより、レーザー光は左右周りの円偏光になり、これが励起光となる。コンピュータ制御可能な電源を用いて、印加電圧の符号を変更できるようにした。

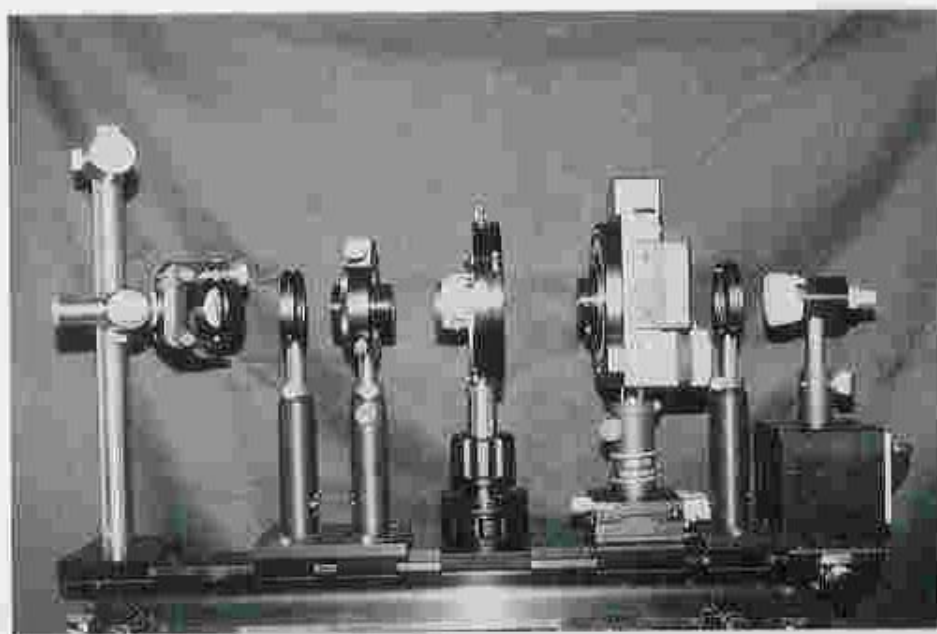
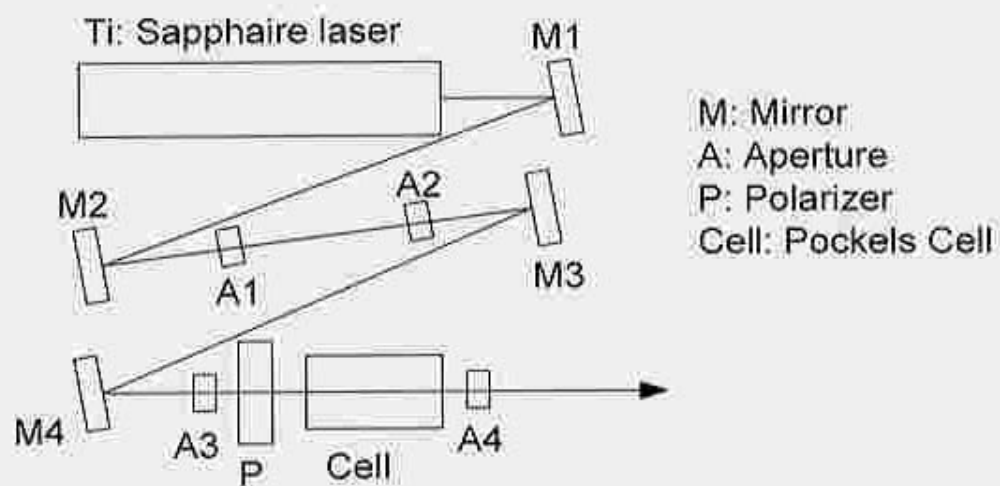


図 11-12 チタン-サファイアレーザーとポッケルスセルの配置図と、ポッケルスセルの写真。

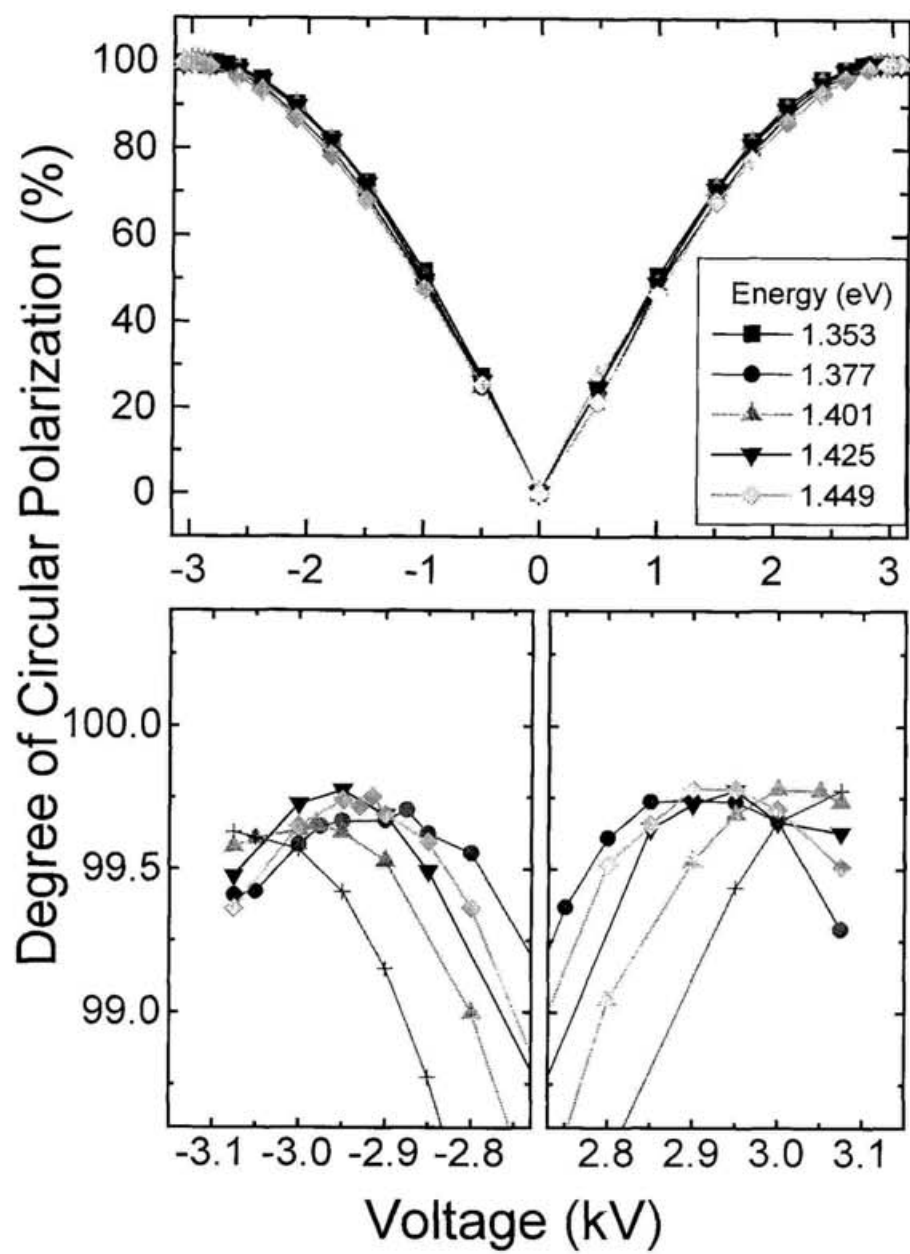


図 II-13 ポッケルスセルの印加電圧と円偏光度の関係。

II.6 性能評価

II.6.1 光電子エネルギー分析装置

上で触れたように、光学パラメータは光電子強度を最適化し、レイトレースの結果を参照することによって決定した。【図 II-14】は 90 度偏向器の後方のチャンネルトロンで測定した、清浄ではない GaAs(100)の光電子スペクトルを示す。縦軸が光電子強度、横軸が二次電子の立ち上がりを基準とした相対的運動エネルギーである。放電管からの Ne 共鳴線を励起光源として用いた。6 eV あたりの構造は O-2p の寄与²⁹と考えられる。最終試験、すなわちスピン偏極度の測定の前に、スピン検出器のターゲットの位置に別のチャンネルトロンを置き測定した光電子スペクトルも【図 II-14】と同様であった。これら 2 つのチャンネルトロンで得られた電子強度はほぼ同じであった。この結果は、電子が大きな損失も無くターゲットに輸送されることを示している。

電子エネルギー分析器の分解能を調べるため、試料に金を蒸着し、Fermi 端近傍の光電子スペクトルを測定した。これを解析すると、分解能は 0.34 ± 0.05 eV であった。計算から求めたこのエネルギー分析器の分解能は、 $E/\delta E \approx 100$ であり、パスエネルギー 30 eV の時は、分解能は 0.3 eV である。よってこの電子エネルギー分析器は、ほぼ性能通りの分解能を実現している。尚、30 eV のパスエネルギーを選択した理由は、分解能を多少犠牲にしながらも、光電子強度をより大きく測定するためである。

【図 II-15】は、MCP の後ろの 4 分割アノードで得られた光電子スペクトルで、4 個のスペクトルが一緒にプロットしてある。図の縦軸は光電子強度を表し、横軸は相対的運動エネルギーを表す。これらのスペクトルは【図 II-14】に示されたものと良く致している。4 つのアノードで得られた光電子スペクトルの強度はほぼ同じであるが、わずかにお互い違いがあるのは、4 つのアノードの効率と増幅系の違いのためである。

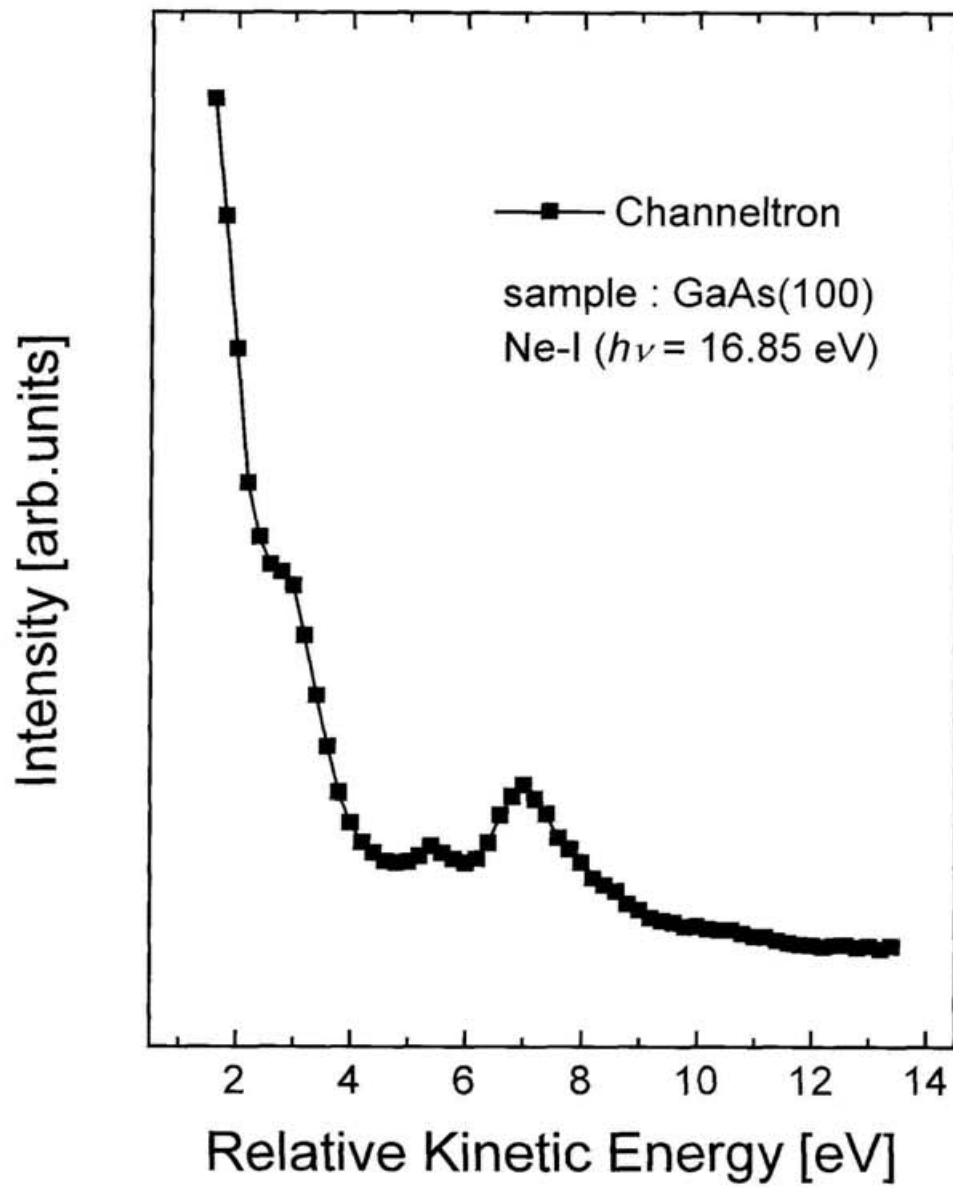


図 II-14 90 度偏向器後方のチャンネルトロンで測定した、GaAs(100)表面からの光電子スペクトル。横軸は運動エネルギー、縦軸は光電子強度である。励起光は Ne-I 共鳴線 ($h\nu = 16.85$ eV) である。

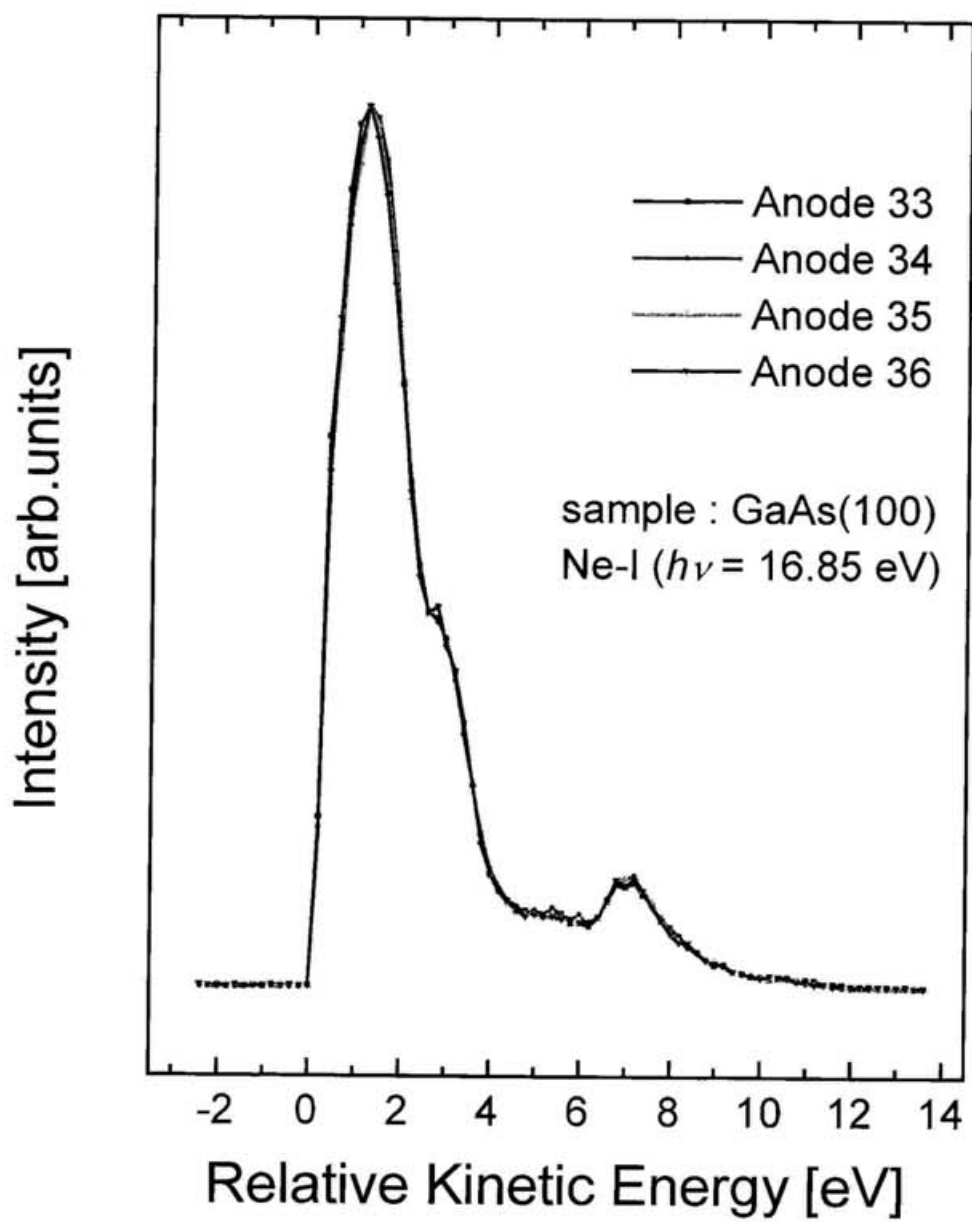


図 II-15 4分割されたアノードで測定した GaAs(100)からの光電子スペクトル。

II.6.2 スピン検出器

この光電子分光器の最終試験として、O/Cs/GaAs (100) NEA 表面から放出される光電子のスピン偏極度を測定した。O/Cs/GaAs (100) NEA 表面は、スピン偏極電子源として知られ、表面に垂直な方向にスピン軸が向いており、その極性は入射円偏光の左右（ヘリシティ σ^- , σ^+ ）を切り替えることで容易に変えることができる³⁰。約 1.4 eV の左右円偏光を前節で述べた様に、チタン-サファイアレーザーとポッケルスセルを用いて作り、試料チャンバーの窓から試料表面に 35 度の角度で入射した。この左右円偏光の切り替え（つまりヘリシティの切り替え）はポッケルスセルに印加する電圧の符号によって制御した。価電子帯上部から励起された光電子は垂直放出、つまり、試料に垂直な方向に沿って観測した。試料には -10 V のバイアスを印加した。

スピン偏極度 \mathbf{P} をもつ電子が、有効 Sherman 関数 S_{eff} をもつターゲットによって散乱された時の非対称度 As は、

$$As = \frac{N_l - N_r}{N_l + N_r} = S_{eff} \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \quad (\text{式 I-38})$$

で与えられる。ここで \mathbf{n} は散乱面に垂直な単位ベクトルである。実際上は、装置の非対称性が影響してくるので、これを取り除くために、左右の円偏光に対する実際の測定強度を用い、次のように求める。

$$\begin{cases} As = \frac{\sqrt{I_l^+ \times I_b^-} - \sqrt{I_l^- \times I_b^+}}{\sqrt{I_l^+ \times I_b^-} + \sqrt{I_l^- \times I_b^+}} & (\text{for top / bottom}) \\ As = \frac{\sqrt{I_l^+ \times I_r^-} - \sqrt{I_l^- \times I_r^+}}{\sqrt{I_l^+ \times I_r^-} + \sqrt{I_l^- \times I_r^+}} & (\text{for left / right}) \end{cases} \quad (\text{式 II-9})$$

ここで、 I_l と I_b は上と下、 I_l と I_r は左と右のアノードの観測強度である。+と-の符号は、右及び左回りの円偏光のヘリシティと一致する。上と下（左と右）

のアノードの間の装置に関する非対称度はこの式【式 II-9】のような平均を行うことによって打ち消すことができる。

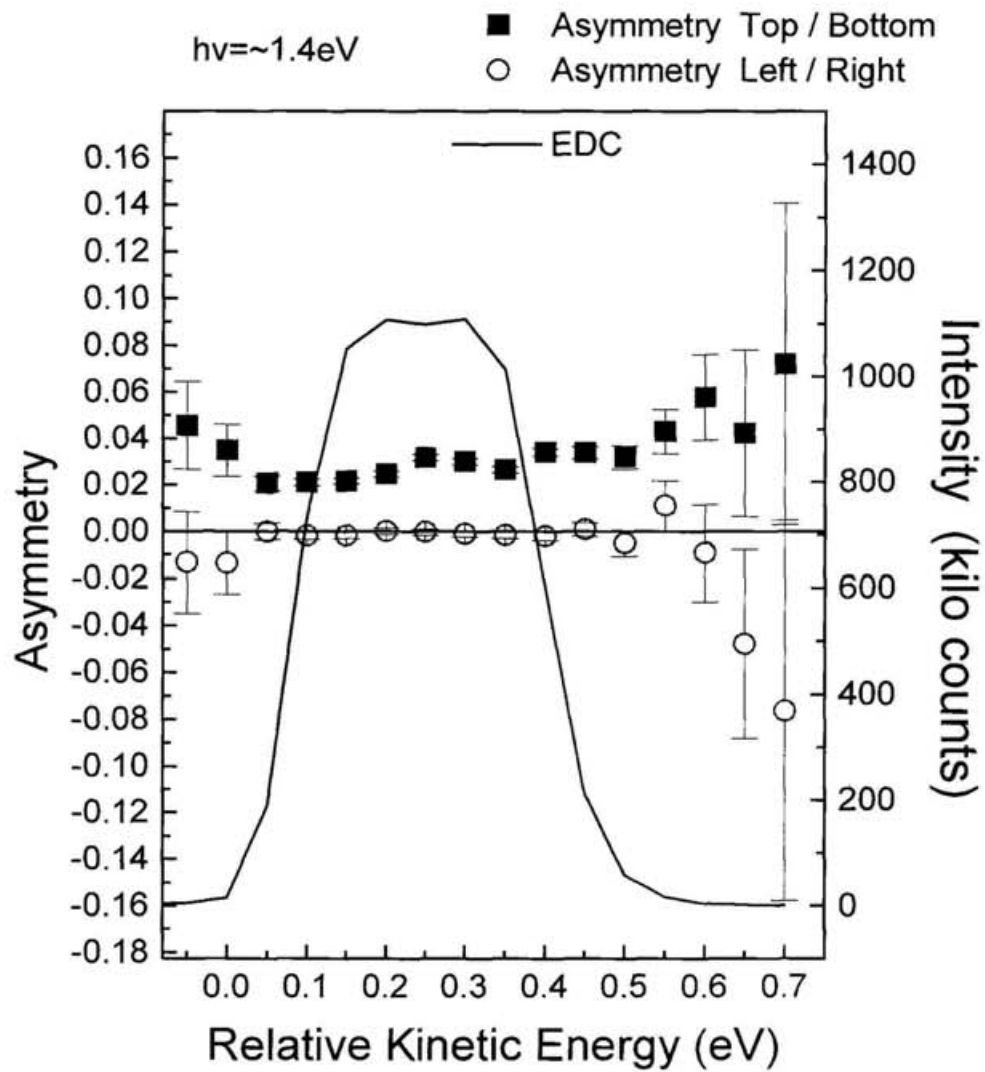


図 II-16 O/Cs/GaAs(100)からの光電子強度の、上下方向での非対称度（実四角）、左右方向での非対称度（空丸）、及びエネルギー分散曲線（実線）。

【図 II-16】は光電子スペクトル（実線）、上下アノードの非対称度（実四角）、左右の非対称度（空丸）を示す。 As の値は上下間で約 2.7 %だが、左右間ではほぼゼロである。この結果は、光電子のスピンの偏極度が、試料の<100>方向に平行な方向であることを示している。これは、GaAs の Γ 点における光学遷移の選択則³⁰に良く一致する。

スピン検出器の効率を示す有効 Sherman 関数 S_{eff} は、先に触れたように $S_{eff} = As / P$ （【式 I-38】参照）で示される⁶。GaAs からの光電子のスピンの偏極度は、原理的には 50 %が期待されるが、實際上、O/Cs/GaAs(100)の典型的な値は約 36 %³⁰と報告されている。この典型値を使ってこの装置の有効 Sherman 関数 S_{eff} を見積もると、約 8 %である。他で報告され期待した値（11 %）よりやや小さいのは、金のターゲット表面の汚れ、電子の運動エネルギーが高いこと¹⁶、輸送系でのスピンの偏極度の損失、レーザー導入窓での偏光性の乱れ、0.3 eV のエネルギー分解能による平均値測定、などのためであると考えられるが、文献値をそのまま用いるなど見積もり方法に曖昧さがあるので、厳密な比較はできない。

II.7 結論

この章の結論として、小型のスピンおよび角度分解型光電子分光装置を完成させた。電子光学パラメータは、GaAs(100)からの光電子を観測し、レイトレースの計算と比較することにより最適化した。GaAs の光電子スペクトルは90度偏向器後方のチャンネルトロンと4分割されたアノードで良く観測された。O/Cs/GaAs (100)のNEA表面からの円偏光励起による光電子のスピン偏極度を観測し、スピン検出器の評価を行った。上下のアノードでの光電子に約2.7%の非対称度が観測された。これより、有効 Sherman 関数は約8%と見積もられた。より良い有効 Sherman 関数の値を得るためのさらなる改善が要求されるが、この小型のスピンおよび角度分解型光電子分光装置は有効に動作することが確かめられた。

最後に、装置の現状と今後の課題について述べよう。上にまとめたスピン分解光電子分光実験を行った時点から、装置にターゲットの交換機構を取り付けるなどの改良を加えた。また試料の交換の都度 baking 操作を行っている。現在では、電子光学パラメータを最適化した時点より信号強度が約1桁程度減少している。その理由は、確たることは言えないが、熱的な歪みが悪影響を及ぼしたためであろうと想像される。装置全体には多くの電子レンズが存在するので、わずかな条件の違いにより最適パラメータに狂いが生じたと考えられる。今後装置全体が落ち着いた時点でパラメータの最適化を再度行うことが必要である。また、定期的にそれらのパラメータに変化がないかどうかを確かめる作業が求められよう。

また、電子レンズ系の再最適化のみならず、別の改善点もある。装置の有効 Sherman 関数は、ターゲットに衝突する電子の運動エネルギーに大きく依存することが報告されているが、BL-5A の装置は電子の輸送に重点を置いたため、230 eV のみしかレンズの最適化が行えていない。今後、有効 Sherman 関数の運動エネルギー依存性を確かめ、より高い FOM 値の得られる最適条件を探索

す必要がある。また、いくつかの標準試料での測定を通じて、本装置の有効 Sherman 関数を確定することが求められよう。

近い将来、本装置は専用の分光器 (SGM-TRAIN) の後方に接続され、円偏光アンジュレータからの真空紫外線を用いた実験が可能となる予定である。円偏光アンジュレータ光を分光器に通した後の photon 数は 0.1 eV バンド幅でおよそ 10^{13} 個/s となると考えられる。今回製作した装置は、最適化時点で、He 放電管 (He-I 共鳴線) を用いた場合に約 10^{12} 個/s の photon 数に対して、価電子帯で数千 CPS (Counts Per Sec.) の信号強度を実現している。粗い見積もりではあるが、アンジュレータ光を用いる場合、この信号強度は約数万 CPS となることが予想される。統計誤差を 0.1 %程度とする測定では、1 データ点に約百万カウントの信号強度が必要となるので、1 データ点の測定に約 30 秒の時間が必要となる。仮にデータ点を 100 点ととした場合は、約 1 時間かかるという事を意味している。さらに、最適化作業時の信号強度は、ノイズ混入のためディスクリミネータのレベルがやや高めであり、かつ検出器の安全のため印加電圧を低めに設定して増幅率を抑えた状態で得られたものである。1 桁程度の計数率の向上は可能であると考えている。したがって、本装置を用いたスピン分解光電子分光測定は、無理のない時間内で行うことができると思われるので、今回製作した本装置は十分実用に耐えうるものと言えよう。

III O/Cs/GaAs(100)共吸着系の研究

III.1 序

III.1.1 はじめに

半導体表面上への酸素とアルカリ原子の共吸着は、光増感デバイスとしての応用のみならず、アルカリ原子の触媒反応、吸着物と基板の間の電荷の移動や、ポテンシャルバリアの生成等の物性の基本的問題を含むことから、多くの興味を引いている²⁸。特に、GaAs 上への Cs と酸素の共吸着は、真空準位を伝導帯の底より下方にする、いわゆる負の電子親和力 (NEA) 表面を形成する。この NEA 状態の表面は、長波長領域での良いフォトカソードとして利用され、また O/Cs/GaAs(100)の NEA 表面は高偏極度、高効率の有用なスピン偏極電子源の 1 つとして知られている。実際に UVSOR のスピン分解光電子分光装置の性能評価に使用したのは、O/Cs/GaAs(100)である。しかしながら、GaAs 基板にどのように Cs と酸素が共吸着しているか、そしてどのようにして仕事関数を下げるのか、などの基本的な機構は良く理解されていない。そこで、これらの基本的な機構を解明する目的で、紫外光電子分光法 (UPS) を使って O/Cs/GaAs(100)の電子状態を研究した。

III.1.2 本章の目的、構成

本章では、GaAs(100)表面上に Cs と酸素を共吸着することにより実現する NEA 状態の形成の解明を目的とした UPS 実験の結果を考察し、そこで新たな知見を見いだしたので、それを報告する。本章は、IIII.1 節「序」(本節)、IIII.2

節「GaAs の Cs 及び O 吸着系の研究背景」、IIII.3 節「実験」、IIII.4 節「結果」及びIIII.5 節「考察」の構成である。

III.2 GaAs の Cs 及び O 吸着系の研究背景

III.2.1 概略

GaAs は良く知られた、III-V 族化合物半導体である。結晶構造を【図 III-1】に示したが、せん亜鉛構造³¹をとる。【図 III-2】は GaAs のバンド構造の計算³²である。これを見ると伝導帯の底と価電子帯の頂上が Γ 点のところにあり、直接ギャップ半導体であることがわかる。バンドギャップは 0 K で 1.5 eV であり、室温では、熱膨張による格子定数の変化と電子・フォノン相互作用のため、300 K で約 1.42 eV の値をとることが知られている。この GaAs Γ 点上での円偏光による遷移で、選択則により励起電子がスピン偏極すること、そして、スピン偏極電子源として利用するために表面に Cs と酸素を共吸着させて NEA 状態を作ること、すでに述べた。しかしながら、Cs と酸素の共吸着状態と負の電子親和力の実現化の機構はまだ完全には解明されていない。とりわけ、GaAs(110)面と比較して GaAs(100)面での情報が不足している。この節では、過去の研究により明らかとなった事実、提案されたモデル等について簡単に紹介する。

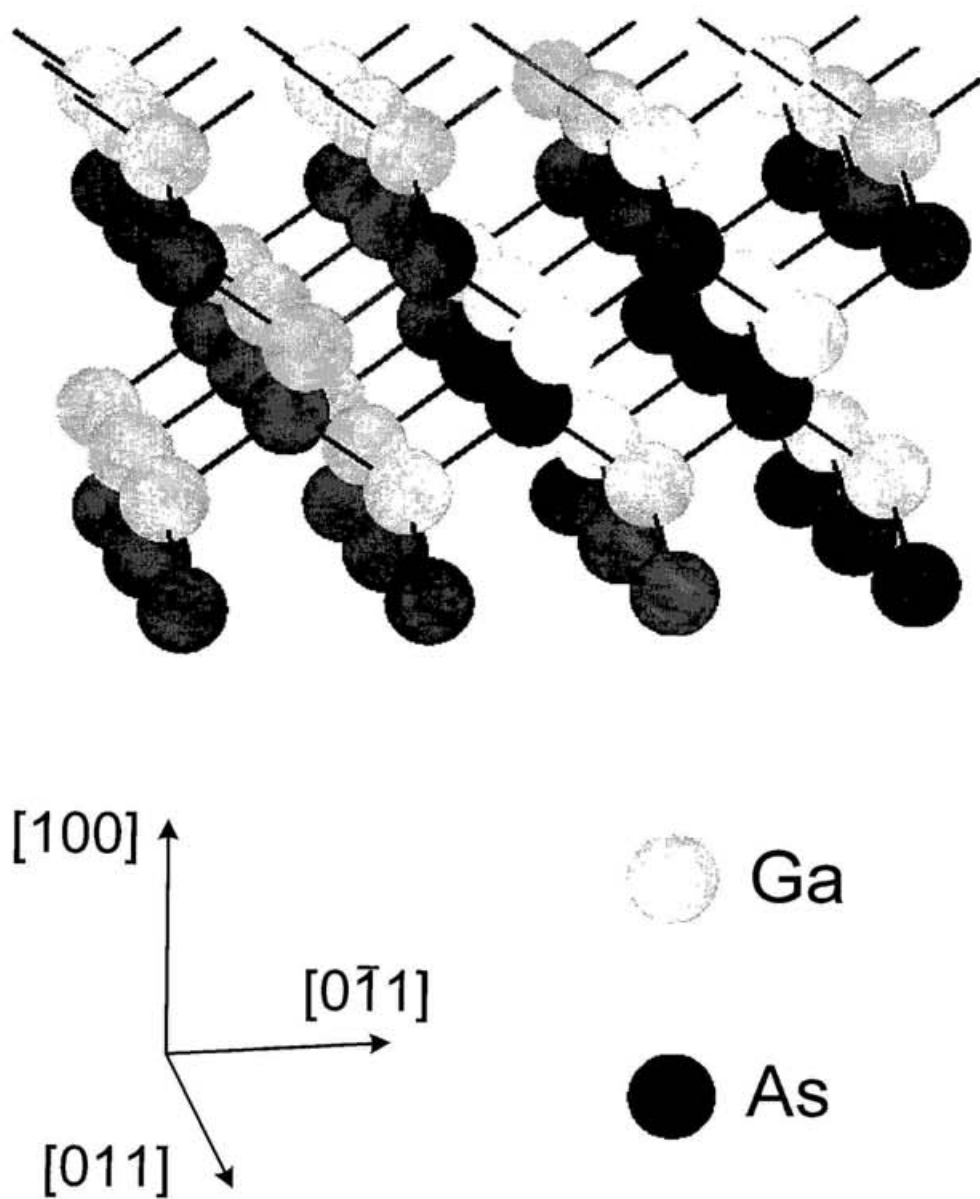


圖 III-1 GaAs 結晶構造。

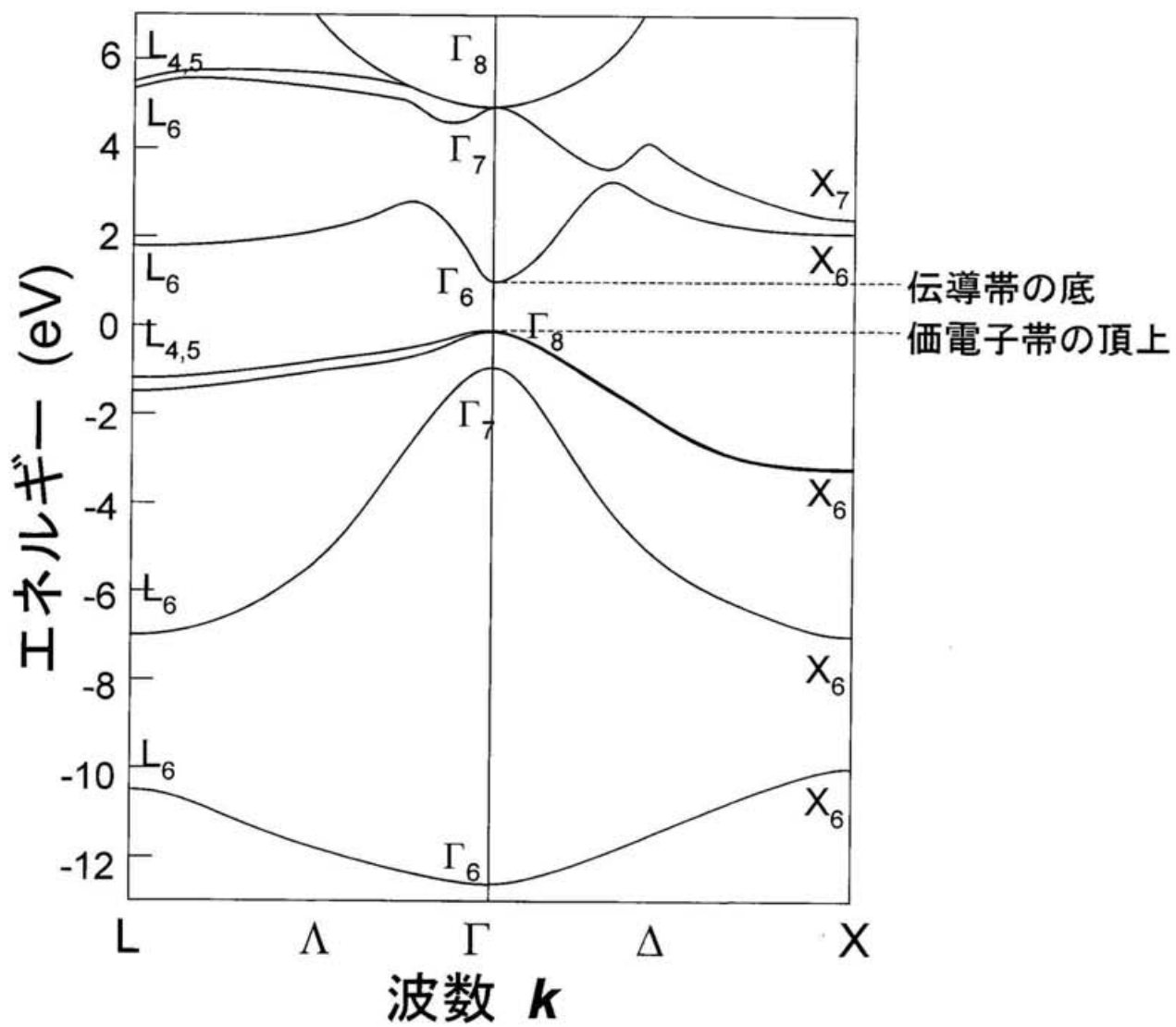


図 III-2 GaAs バンド構造図。(Ref. 31より転載。)

III.2.2 NEA 状態の研究背景

NEA 状態は、Scheer と Laar³³が p 型 GaAs の真空劈開面（劈開面は GaAs(110)面である）に Cs を吸着させた系で報告したものが最初である。Turnbull と Evans³⁴は、GaAs(110)表面に Cs と酸素を交互に吸着させること（いわゆる yo-yo テクニック）により、より低い真空準位（つまり仕事関数も小さい）と、より大きな光電子イールドと安定性が実現することを示した。しかしながら、yo-yo テクニックは経験的なものであり、半導体表面におけるポテンシャルバリアの低下に関する基礎的理解はまだ十分に得られていない。光電子放出過程は 3 段階モデルで説明することができるが、その最終段階は表面ポテンシャルバリアの影響を強く受ける。Cs と酸素を含む活性化層がどのような組成で、またどのようにポテンシャルバリアを下げるのか、そして、それが仕事関数の減少にどう結びつくのか、ということが大きな興味を中心となってきた。

Scheer と Laar の報告以来、半導体表面上の NEA 機構を説明するモデルがいくつか提案されている。Sonnenberg³⁵、James と Uebbing^{36,37}、Milton と Baer³⁸、Spicer²⁸などらはヘテロ接合モデルを提案した。それは、p 型半導体 GaAs と n 型の Cs 酸化物がヘテロ接合をなし、表面ポテンシャルバリアを下けている、というものである。特に James と Uebbing は、ギャップが 1.2 eV 以下の III-V 族化合物半導体では光電子放出の立ち上がりがバンドギャップに依存しないことを見つけ、この 1.2 eV という限界がヘテロ接合した際に見られる界面のポテンシャルバリアの存在の証拠で、ヘテロ接合モデルを裏付けるものとした。後に述べるダイポールモデルでは、このような限界は予言されない。しかしながら、フォトカソードの表面活性化層の厚さは、UPS²⁹や XPS（X 線光電子分光）³⁹の結果から見積もられ、7-12 Å の値をとることが明らかにされた。ヘテロ接合モデルでは、表面吸着層がバルク的な n 型の性質を要求するので、わずか数原子の層で構成される表面層ではそのような性質の実現は困難である。Sommer ら⁴⁰、Fisher ら⁴¹、Su ら²⁹によって、ダブルダイポールモデル（以下単にダイポールモデルと呼ぶ）が提案された。このモデルは、活性化過程で GaAs(-O)-Cs 層と

Cs-O-Cs 層が形成されるというものである。Cs-O 結合を含む生成物のため表面層において電荷の移動が生じ 2 つの双極子層に別れ、それにより半導体の真空準位が下げられると説明する。しかし、このモデルにも難点がある。Rodway⁴²は、吸着している Cs と酸素の比と仕事関数の関係を調べ、その比が 2 %未満の変化で光電子イールドがほぼゼロになるに対して、仕事関数はわずかな変化しか無いことを見だし、光電子イールドの増減は必ずしも仕事関数の増減と直接的な関係には無いことを示した。彼らはこの現象はダイポールモデルでは容易に説明できないとし、クラスターモデルがより良いとしている。クラスターモデルとは、Burt と Heine⁴³によってなされた Cs と酸素のクラスターである Cs₁₁O₃ の状態密度の計算をもとにしたものである。Ebbinghaus と Simon⁴⁴の仕事によれば、クラスターでは電子は空間的にとどめられて、有効運動エネルギーが増加し、その結果仕事関数が下がり、光電子を強く反発するという描像である。しかし、このモデルでも、III-V 族化合物の threshold の限界を決める界面のポテンシャルバリアの存在を説明し得ないという弱点がある。現在までのところ、以上のモデルをはじめとした種々の議論が続いている状況であり、NEA 状態を説明する決定的な説はまだ出されていない。また、基板と吸着物の反応については、ほとんど言及されていない。以上の議論を大まかに【表 III-1】にまとめた。

| Model | | 特徴 | 根拠 | 欠点 | 基板との反応 |
|-----------------|--------------------|---|-----------------------------|------------------------|-------------------|
| Hetero-junction | Sonnenberg | p-GaAs and n-Cs _x O _y | interface potential barrier | 薄い表面層を説明できない | 触れられていない |
| | James, Uebbing | | | | |
| Double Dipole | Sommer, Fisher, Su | GaAs(-O)-Cs and Cs-O-Cs layers | 電荷の移動によるケミカルシフト | yield と仕事関数には直接的な関係は無い | Cs の存在で、As の酸化促進等 |
| Cluster | Burt and Heine | Cs ₁₁ O ₃ cluster | 計算上仕事関数が最も低下 | ポテンシャルバリアの説明不可 | 触れられていない |

表 III-1 NEA 機構を説明する代表的モデル。

III.2.3 GaAs 表面構造の研究

一般に、清浄で欠陥の無い理想的表面でも、その構造はバルクにおける結晶面とは一致しない⁴。表面では原子配列の自由度が極めて大きく、エネルギーが最も安定になるように表面構造が変化できるからである。原子配列の並進対称性は変化せず、表面に平行な原子面の間隔が表面付近で変わる場合は緩和という。これは最外層の電子分布はできるだけ平滑になって、原子間の隙間を埋めるようになる。これに対して表面原子が表面の 2 次元対称性をも変えてしまうように変位する構造を再構成構造という。再構成構造は、結晶面の方位、温度、作製法、吸着子の存在などに依存し、多彩である。

GaAs の表面構造の研究は、表面物性の興味のみならず電子デバイスとしての応用上の要請もあり良く研究されている。特に GaAs 結晶の真空劈開面は GaAs(110)面⁴⁵であるため、試料作製が比較的容易であり、また、表面構造は緩和はしているが再構成構造はとっていない⁴⁶ので、従来より多くの研究がされてきた。それに比べて、GaAs(100)は試料の作成に分子線エピタキシー (MBE) 技術^{47,48}を導入せねばならず、そのため良く秩序化した表面を得るのが比較的困難なため、余り研究されてこなかった。しかしながら、最近、表面の清浄化などの多くの努力がなされて、GaAs(100)表面についての研究も行われるようになってきた。GaAs(100)面は、表面第 1 層に Ga あるいは As 原子がある極性表面であるが、Ga と As の成分比や作製時及び作製後の温度などのわずかの条件の違い^{48,49}により試料表面の stoichiometry が影響を受け、そのため様々な異なった再構成面 ($c(4\times 4)$, 2×4 , $c(2\times 8)$, 1×6 , 4×6 , $c(8\times 2)$ など) を持つことがいまでは知られている。それら再構成面は、LEED、AES (Auger Electron Spectroscopy)、UPS、STM (Scanning Tunneling Microscopy) ^{45,50-54}で観測されている。【図 III-3】にスパッターやアニールを施した後に比較的良く見られる GaAs(100) $c(8\times 2)$ 面の表面構造図⁵²を示しておく。

III.2.4 O/Cs/GaAs(100)面

現在まで多くの NEA 表面に関する研究が報告されているが、大半が GaAs(110)面の活性化に関するものであり、GaAs(100)面に関するものは少ないという事情は上に述べた通りである。しかし実際のフォトカソードとしては、GaAs(100)面がかなりの割合で利用されている^{45,47}。その理由は、最近の工業技術の進歩により、MBE 法や有機金属気相堆積法 (MOCVD) で精度の高い表面が製造できるようになり、また、(100)面の方が光電子イールドが高く、フォトカソードとしての性能を高くできるからである。GaAs(100)面では GaAs(110)面と比較して電子の散乱が低く押さえられ、そのため NEA 効果と相まって光電子イールドが高くなることが示されている⁴²。このような状況の中、ますます GaAs(100)面に Cs と酸素を共吸着させた O/Cs/GaAs(100)の電子状態の研究が求められてきている。ここ何年かに、NEA 状態の興味から O/Cs/GaAs(100)表面の研究が、AES、XPS、TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) など⁵⁵⁻⁵⁸で行われてきている。しかしながら、GaAs(100)面上の Cs と酸素の共吸着状態は、まだ良く理解されていないのが現状である。

<研究目的>

以上述べてきたように、まだ NEA の機構が解明されていない状況下で、GaAs(100)面の Cs と酸素の共吸着状態の研究を進めることは意義のあることである。本研究の目的は、NEA 形成機構の理解を念頭に置きつつ、O/Cs/GaAs(100)表面の共吸着状態を、UPS を用いて解明することである。従って、Cs 及び酸素の吸着による仕事関数の急激な変化も測定した。

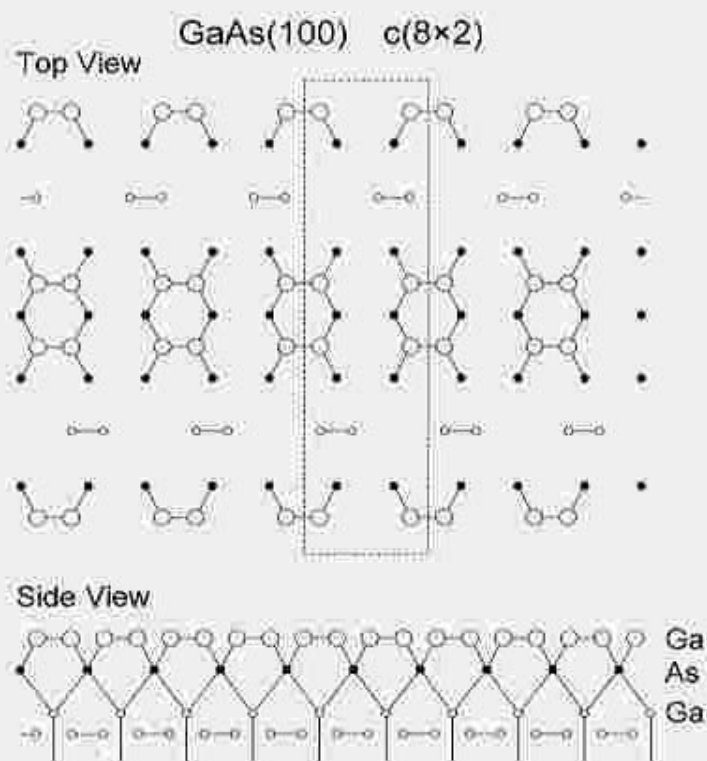


図 III-3 GaAs(100) $c(8 \times 2)$ 面の原子構造図 (Ref. 52より転載) と LEED 写真。

III.3 実験

III.3.1 試料

試料は、フルウチ化学から入手した Zn をドープ（ドープ量は $1.56 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）した p 型 GaAs(100)ウェハーを用いた。GaAs(100)のクリーニングは良く知られたネオンイオンスパッターとアニール法で行った。クリーニング後、LEED（低速電子線回折: Low Energy Electron Diffraction）像で、試料の再構成面を観察した。Cs の蒸着は、SAES Getters 製の Chromate sources を Cs 源として使用し、試料からおよそ 4 cm 離れた位置で行った。Cs 源は実験前に注意深くガス出しを行い、Cs の流量は印加電流を制御することで行った。高純度仕様の酸素を Cs 蒸着後の GaAs(100)面にバリアブルリークバルブを通じて導入した。その際の酸素量は、約 3.6 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{sec}$) であった。今回の実験では、クリーニング条件のわずかな違いのために stoichiometry の異なった 4 種類の表面（これより試料 A、試料 B、試料 C、試料 D とする）を用意した。試料 A から D の As-3d と Ga-3d の光電子強度比は、それぞれ、0.35、0.45、0.64、1.0 であった。試料 A では $c(8 \times 2)$ の LEED パターンが観察されたが、他の試料では、きれいな LEED パターンは観察されていない。van der Veen の UPS の研究⁵⁰によれば、As-3d と Ga3d の強度比 1.0 を有する試料 D は、2 つの As の dimers が表面上にある (2×4) 表面に近い。この表面は故に As リッチであると考えられる。他の試料 A から C は Ga リッチ表面である。試料 A 及び B に対して、Cs と酸素の吸着は yo-yo テクニックで準備した。試料 C も同様の方法で Cs 及び酸素の吸着操作を施し、1 回の操作ごとに光電子イールドを測定した。一方、試料 D に対しては、一度に Cs を大量に吸着させてから酸素を吸着させた。

| Sample name | Cs 吸着量 | Cs-O cycle | 励起光 $h\nu$ | As-3d/Ga-3d | その他特徴など |
|-------------|--------|------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| 試料 A | 小量 | 1 | 80 (110) eV | 0.35 | c(8×2), yo-yo tech. |
| 試料 B | 小量 | n | 110 eV | 0.45 | 2nd. electron peak, yo-yo tech. |
| 試料 C | 小量 | n | 110 eV | 0.64 | NEA, yo-yo tech. |
| 試料 D | 大量 | 1 | 100 eV | 1.0 | (2×4) |

表 III-2 試料の種類一覧表。

III.3.2 装置

実験は 2×10^{-10} torr 以下の超高真空チャンバーで行い、Cs 蒸着中は 1×10^{-9} torr 以下の真空度で行った。全ての UPS スペクトルは、シンクロトロン放射光 (SR 光) を用いて測定した。平面回折格子型の分光器を有する、分子科学研究所 UVSOR 施設のビームライン 6A2 で、半球型の角度分解光電子エネルギー分析器を使用した。全体の分解能は、金の Fermi 端を観測することによって、 $h\nu = 80$ eV で 0.26 eV と見積もられた。仕事関数の変化は、-10 V のバイアスをかけた試料からの二次電子の立ち上がりを観測することで測定した。励起光の入射角は試料垂直に対して 45 度で、UPS スペクトルは入射光と 90 度の角度をなす方向、すなわち、試料垂直に対して 45 度の角度の方向の光電子を観測した。また、仕事関数の測定は、バイアスによる電場勾配の影響を防ぐため、試料面に垂直な方向で行った。

III.4 結果

【図 III-4】は試料 A の Cs と酸素の吸着後の $h\nu=110$ eV での光電子スペクトルである。光電子のピークはおよそ 12, 19, 25, 41, 78 eV のエネルギー位置に見られ、それらはそれぞれ、Cs-5p、Ga-3d、Cs-5s、As-3d、Cs-4d の内殻準位である。62 eV あたりの幅の広いピークは、Cs の $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ Auger ピークである。Ga-3d、As-3d、Cs-4d ピークの詳細な変化を【図 III-5】に示す。(a)は、heating 後 ($h\nu=80$ eV)、(b)は1回目の Cs 吸着後で、(c)は続く酸素の吸着後 (Ga-3d は $h\nu=80$ eV で As-3d と Cs-4d は $h\nu=110$ eV) のスペクトルである。GaAs(100)清浄表面での二次電子の立ち上がりを基準とした仕事関数の変化は、(b)では -3.14 eV、(c)では -2.87 eV であった。Cs と酸素の吸着で、光電子ピークの強度、エネルギー位置、ピーク幅に変化が見られる。

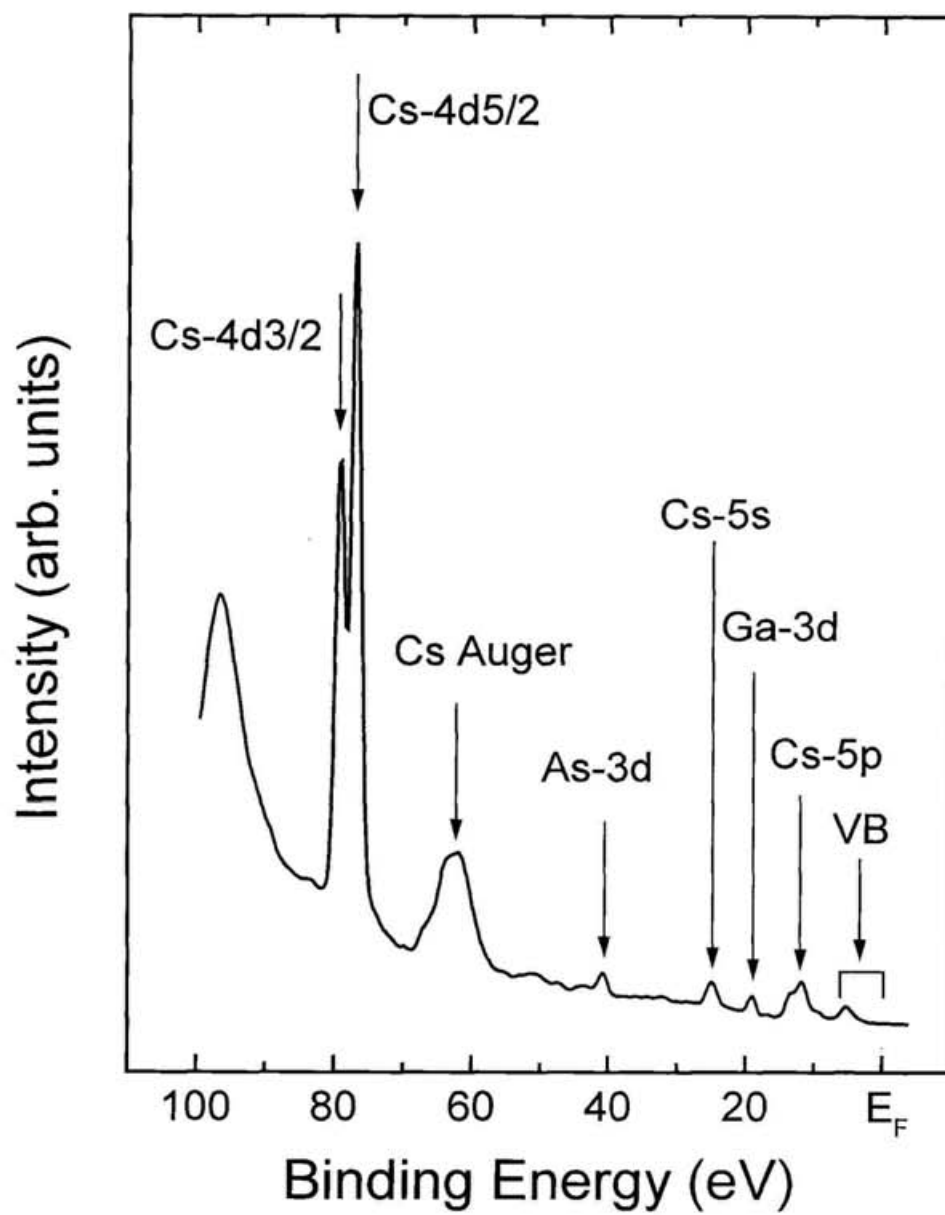


図 III-4 試料 A での、Cs 及び酸素吸着後の光電子スペクトル。

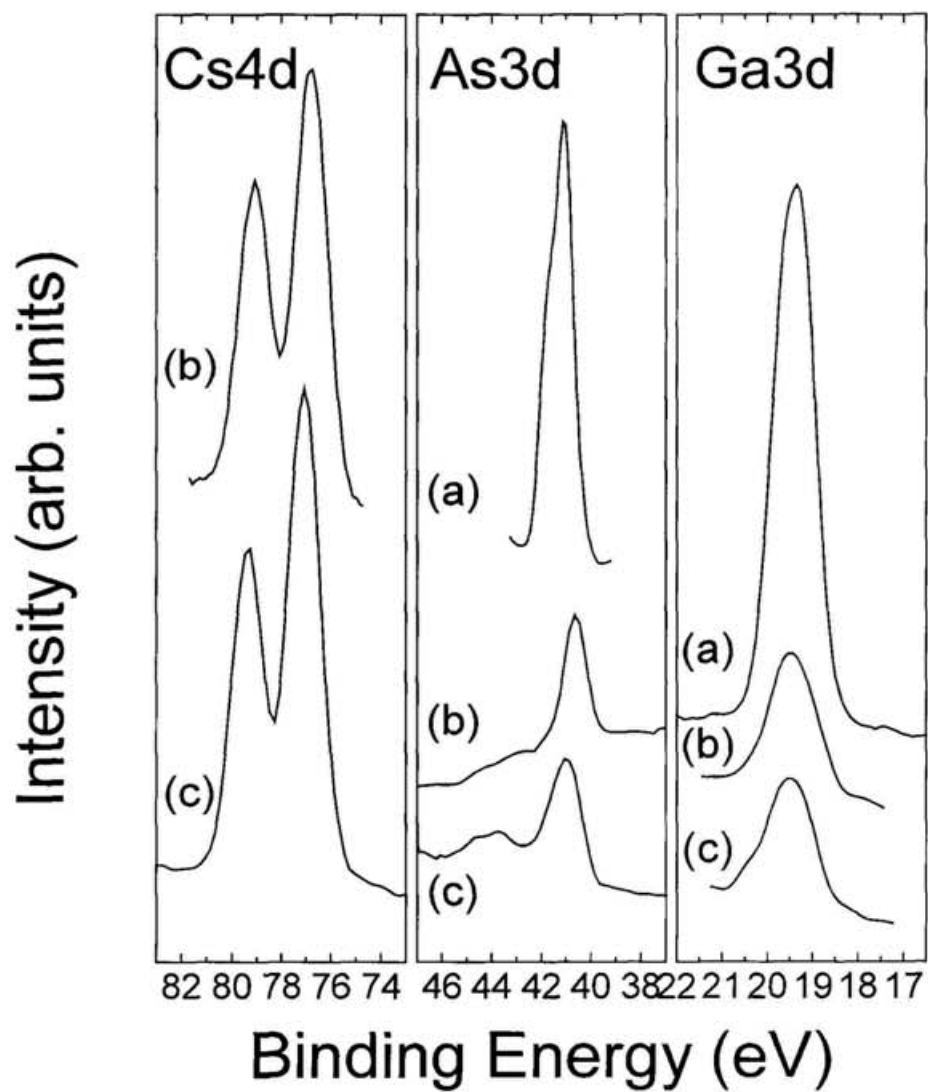


図 III-5 試料 A の光電子スペクトル。(a)heating 後($h\nu = 80$ eV)、(b)1 回目の Cs 吸着後と(c)1 回目の酸素吸着後 (Ga-3d は $h\nu = 80$ eV、As-3d と Cs-4d は $h\nu = 110$ eV) である。

【図 III-6】は、試料 B の $h\nu=110\text{ eV}$ での光電子スペクトルを示す。(a)は heating 後、(b)は 1 回目の Cs 吸着後、(c)はその後の酸素吸着後 (3.6 L) のスペクトルであり、以下、2 回目の Cs 吸着後(d)、2 回目の酸素吸着後(e)、3 回目の Cs 吸着後(f)、3 回目の酸素吸着後(g)、4 回目の Cs 吸着後(h)である。尚、酸素の吸着量は、全て約 3.6 L である。Cs の被覆率は、Ga-3d の光電子の平均自由行程の推定⁵⁹⁻⁶¹から(b)、(d)、(f)、(h)の順に約 1.0、1.5、1.8、2.2 ML (monolayer) と見積もられた。

As-3d と Ga-3d の光電子の強度比は Cs と酸素の吸着後減少している。他方、酸化砒素に由来する別の As-3d ピーク^{60,61}が増加している。As-3d と酸化 As-3d のピーク強度の総量は、Cs 及び酸素の吸着が進行してもほとんど変化しない。

【図 III-7】は、試料 B の Cs-4d_{5/2}、Ga-3d、As-3d の光電子スペクトルのエネルギー位置をプロットしたものである。仕事関数の変化も図の中に示してある。Ga-3d と As-3d のピーク位置の変化は 2 つの段階に分類される。第一段階 (1 回目の Cs 吸着(b)と 1 回目の酸素吸着(c)) と、第二段階 (3 回目の Cs 吸着(f)、3 回目の酸素吸着(g)、等々) である。第一段階では、1 回目の Cs 吸着後に Ga-3d と As-3d のピークは低結合エネルギー側にシフトし、1 回目の酸素吸着後に高結合エネルギー側にシフトする。第二段階では、Cs 吸着後に Ga-3d と As-3d のピークは高結合エネルギー側にシフトし、酸素吸着後に低結合エネルギー側にシフトする。一方、Cs-4d と酸化 As-3d のピーク位置は、Cs 吸着後には高結合エネルギー側にシフトし、酸素吸着後には低結合エネルギー側にシフトする。

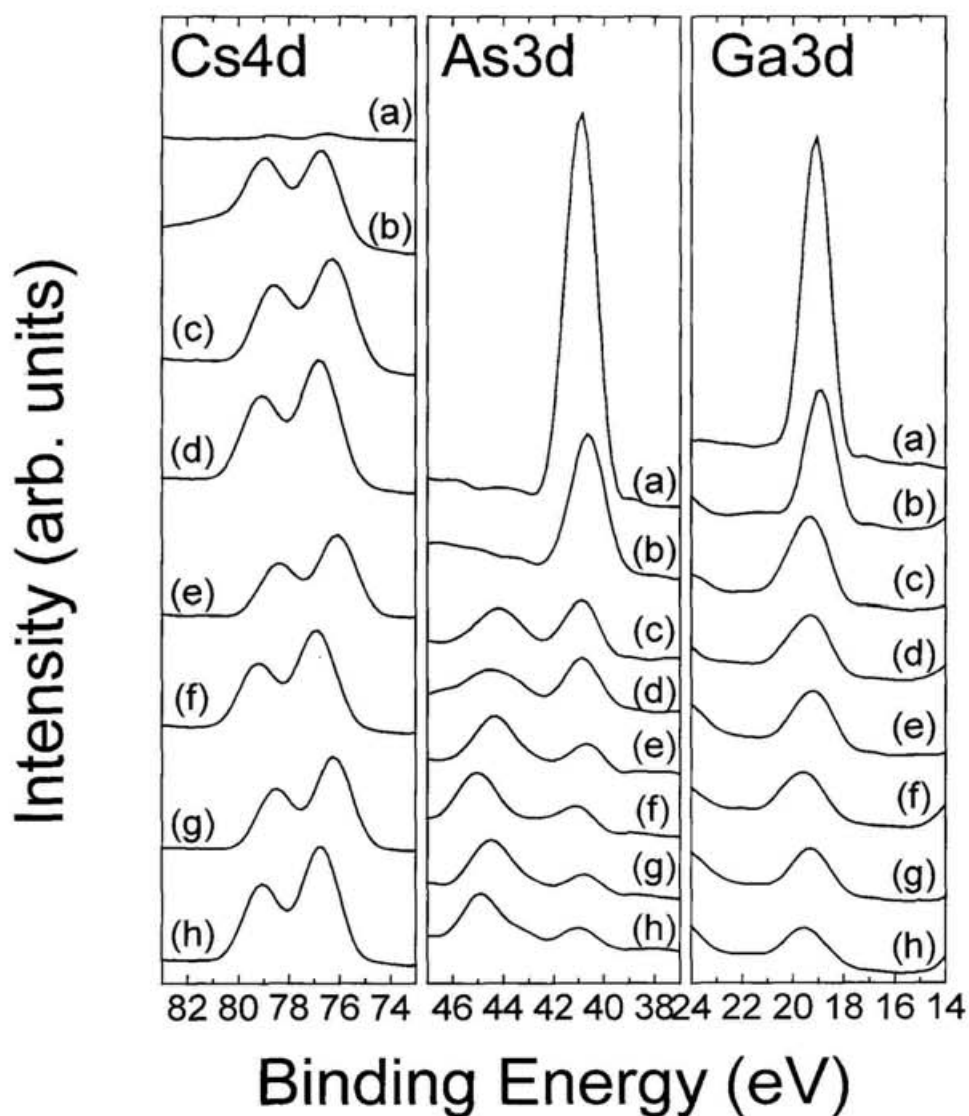


図 III-6 試料 B の光電子スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 110$ eV である。(a) は heating 後、(b) は 1 回目の Cs 吸着後、(c) はその後の酸素吸着後 (3.6 L) のスペクトルであり、以下、2 回目の Cs 吸着後 (d)、2 回目の酸素吸着後 (e)、3 回目の Cs 吸着後 (f)、3 回目の酸素吸着後 (g)、4 回目の Cs 吸着後 (h) である。Cs の被覆率は、(b)、(d)、(f)、(h) の順に約 1.0、1.5、1.8、2.2 ML と見積もられた。

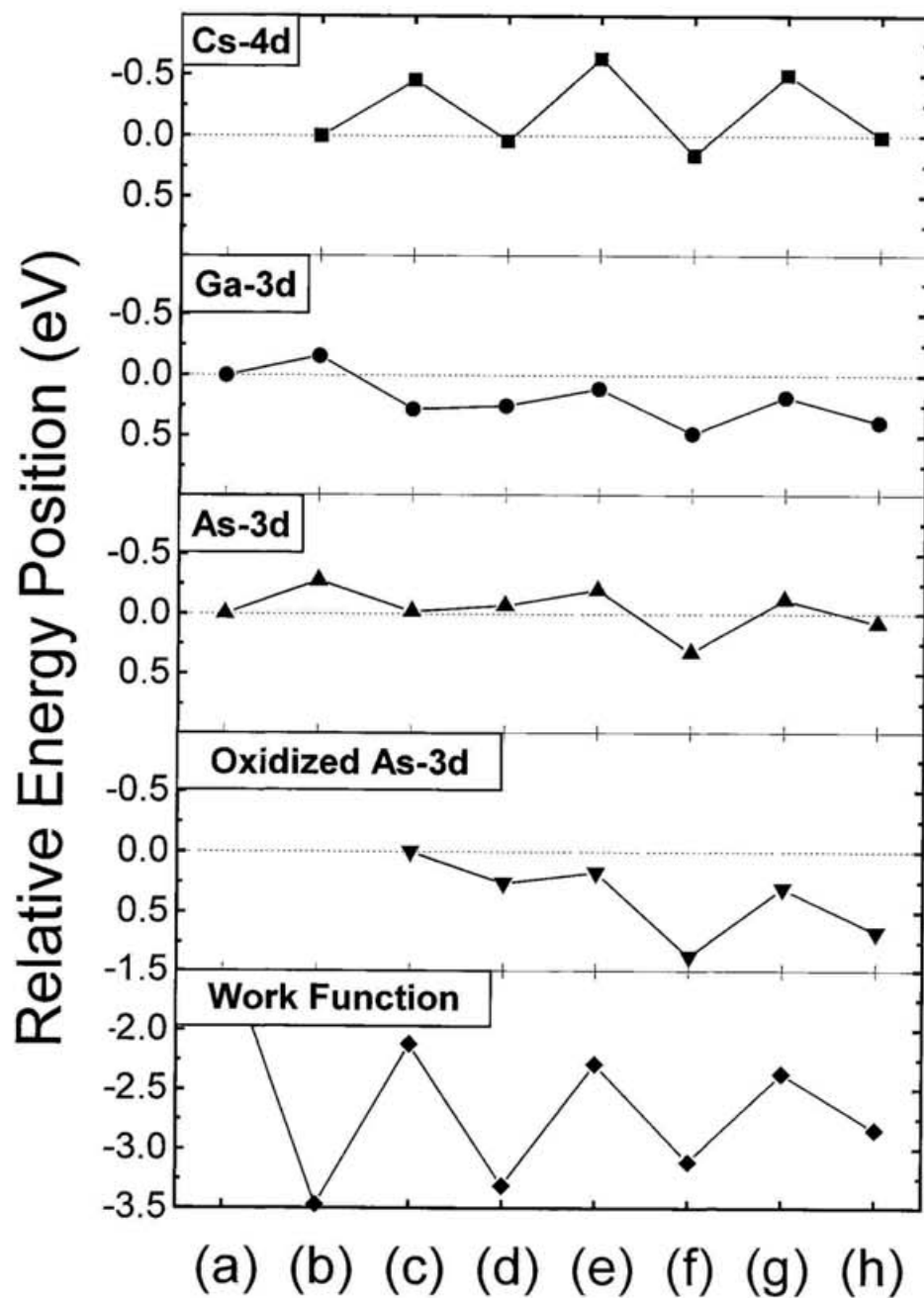


図 III-7 試料 B の Cs-4d_{5/2}、Ga-3d、As-3d の光電子ピークのエネルギー位置の変化。
+と-の符号はそれぞれ結合エネルギーの増加と減少に対応している。仕事関数の変化（運動エネルギー表示となっているために符号が異なることに注意）も図中に示した。(a)から(h)の記号は【図 III-6】と同じである。

【図 III-8】は、試料 B に-10 V のバイアスをかけて $h\nu=40$ eV で測定した、二次電子のスペクトルを、各吸着操作後の変化を順にプロットしたものである。全てのスペクトルの運動エネルギーは、GaAs(100)清浄面の二次電子の立ち上がりエネルギーを基準とした相対値である。ごく少量の Cs が表面に残っているために、heating 後のエネルギーは約-1 eV シフトしている。二次電子の立ち上がりのエネルギーは、常に、Cs 吸着後には低運動エネルギー側に、酸素吸着後には高運動エネルギー側にシフトする。吸着の第一段階では、Cs 吸着後に 1 つの鋭いピークが分裂しているのが観測され、一方酸素を吸着した後にはそのピークは幅の広いバンドと重なる。吸着の第二段階では、Cs 吸着後でも、鋭いピークが幅の広いバンドから別れて観測されることはない。

【図 III-9】は、試料 B での各光電子ピークの半値全幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM) をプロットしたものである。Ga-3d ピークの FWHM が、酸素吸着後に 1.5 倍に増加しているのは、注目に値することである。これは、小さなケミカルシフトを見せる、酸化ガリウムが存在を示すものである。一方 As-3d ピークは、同じく酸素吸着後 10 %に満たない増加を示し、また酸化 As-3d ピークが分かれて観測されている。2 回目の Cs 吸着後は、全てのピークの FWHM がやや減少している。これもまた、【図 III-7】で見られた Cs と酸素の吸着が 2 段階に分類されるということを、支持するものである。

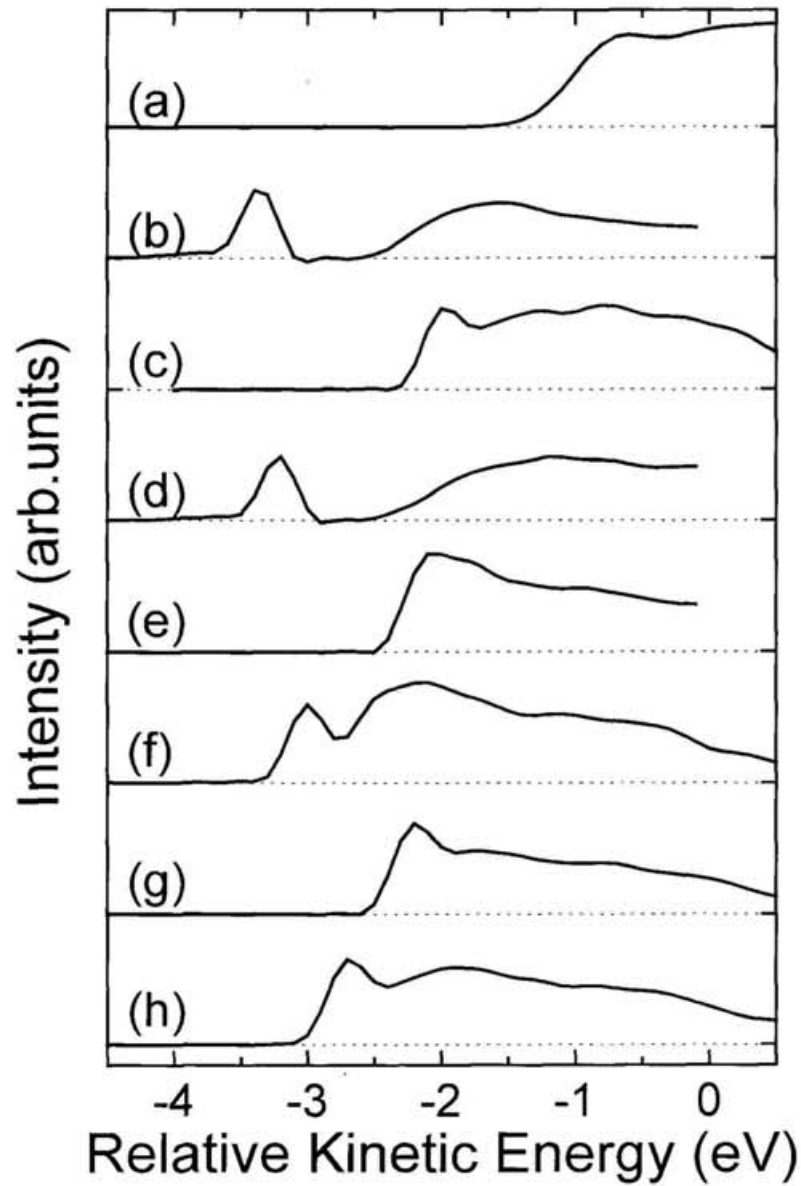


図 III-8 試料 B の $h\nu = 40$ eV の励起光での垂直放出光電子スペクトル。二次電子スペクトルの立ち上がりのエネルギーを測ることで、仕事関数の変化を求めることができる。(a)から(h)の記号は【図 III-6】のものと同じ。

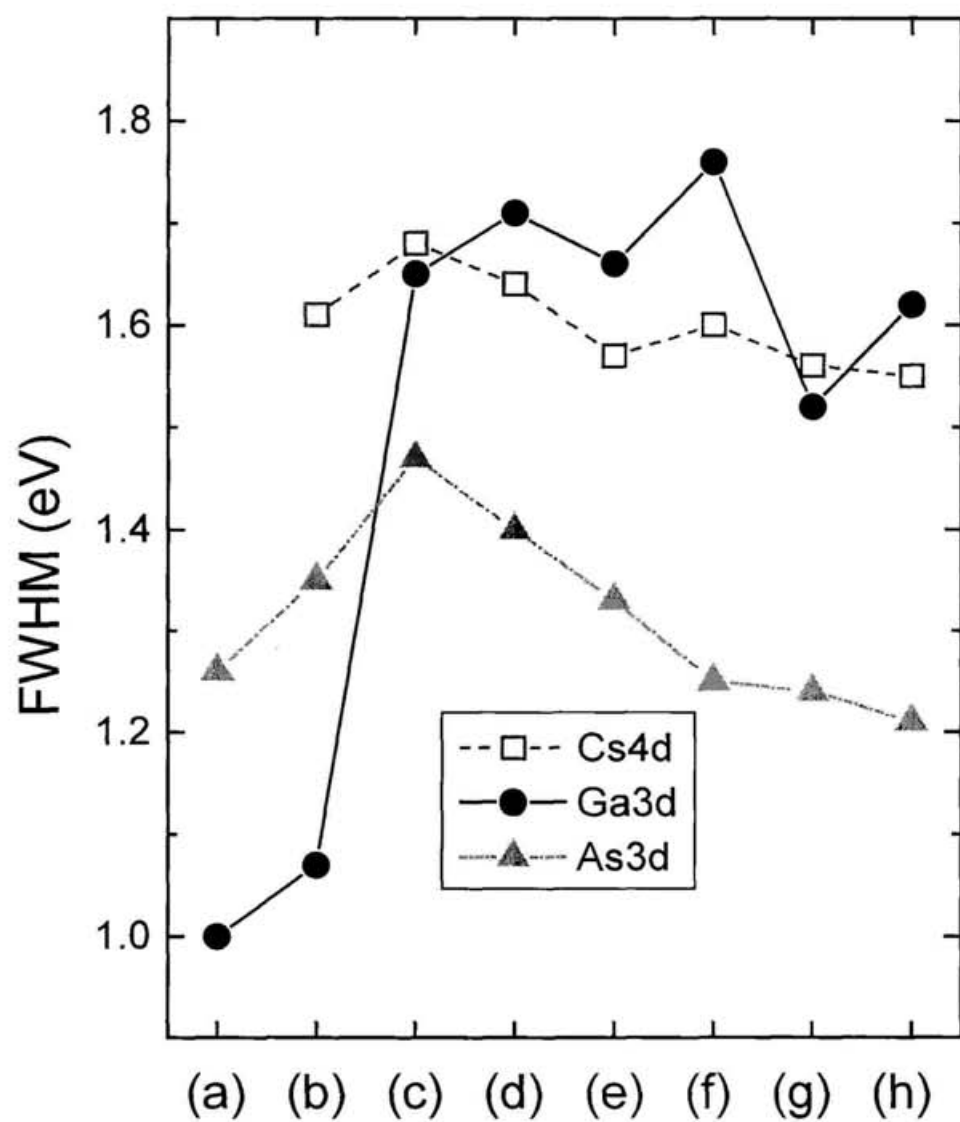


図 III-9 試料 B で観測された Cs-4d、Ga-3d、As-3d の各光電子ピーク【図 III-6】の FWHM の変化。(a)から(h)の記号は【図 III-6】のものと同じである。

【図 III-10】は試料 C の光電子スペクトルをプロットしたものである。ここでの測定は、試料を yo-yo テクニックで活性化し、そのそれぞれの吸着段階でのものである。(a)は heating 後、(b)は 1 回目の Cs 吸着後、(c)は 1 回目の酸素吸着後、(d)は 10 回目の酸素吸着後で(e)は 11 回目の Cs 吸着後である。吸着過程での仕事関数の変化は、(a)を基準に、(b)では-1.96 eV、(c)では-1.92 eV、(d)では-2.50 eV、(e)では-2.21 eV である。試料 C においても、上述したと同様のエネルギーシフト、強度変化、FWHM の変化が Cs と酸素の吸着段間において認められる。

【図 III-11】は試料 D の $h\nu = 100$ eV での光電子スペクトルである。(a)は heating 後、(b)は Cs 吸着後、(c)は(b)の酸素吸着後である。(b)のスペクトルでは、Cs の吸着量が多く、Ga-3d ピークが見えなくなっている。一方、多量の Cs 吸着にも関わらず、As-3d ピークが観測されているのは注目すべきことである。酸素吸着の後に、酸化 As-3d ピークが高結合エネルギー側に観測されている。吸着過程での仕事関数の変化は、(a)を基準に、(b)では-4.09 eV、(c)では-2.58 eV である。Cs の被覆率は、Ga-3d 光電子強度から見積もるという前と同様な方法は採れない。仮に光電子強度が 1 %になっている場合には、平均自由行程 λ として、先に使った値を用いれば、吸着層の厚み $x = 6$ ML となる。しかし実際にはもっとピーク強度は小さいので、 x の値はより大きいであろう。そこでここでは、少なくとも 6 ML 以上とした。

以上の結果をまとめたものを、【表 III-3】に示しておく。

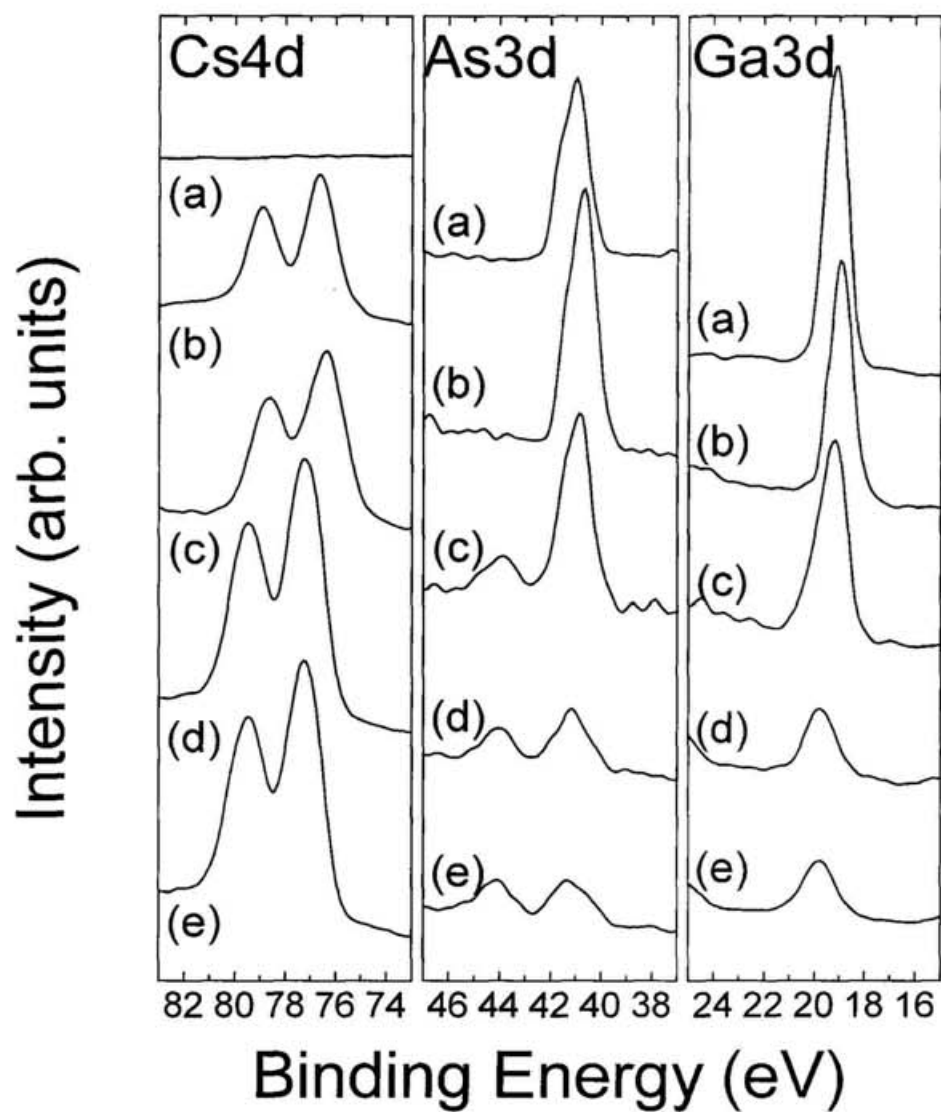


図 III-10 試料 C の光電子スペクトル。 $h\nu = 110$ eV の励起光を用いて測定した。試料は yo-yo テクニックで活性化操作を行ったもので、(a)は heating 後、(b)は 1 回目の Cs 吸着後、(c)は 1 回目の酸素吸着後、(d)は 10 回目の酸素吸着後、(e)は 11 回目の Cs 吸着後のスペクトルを表している。

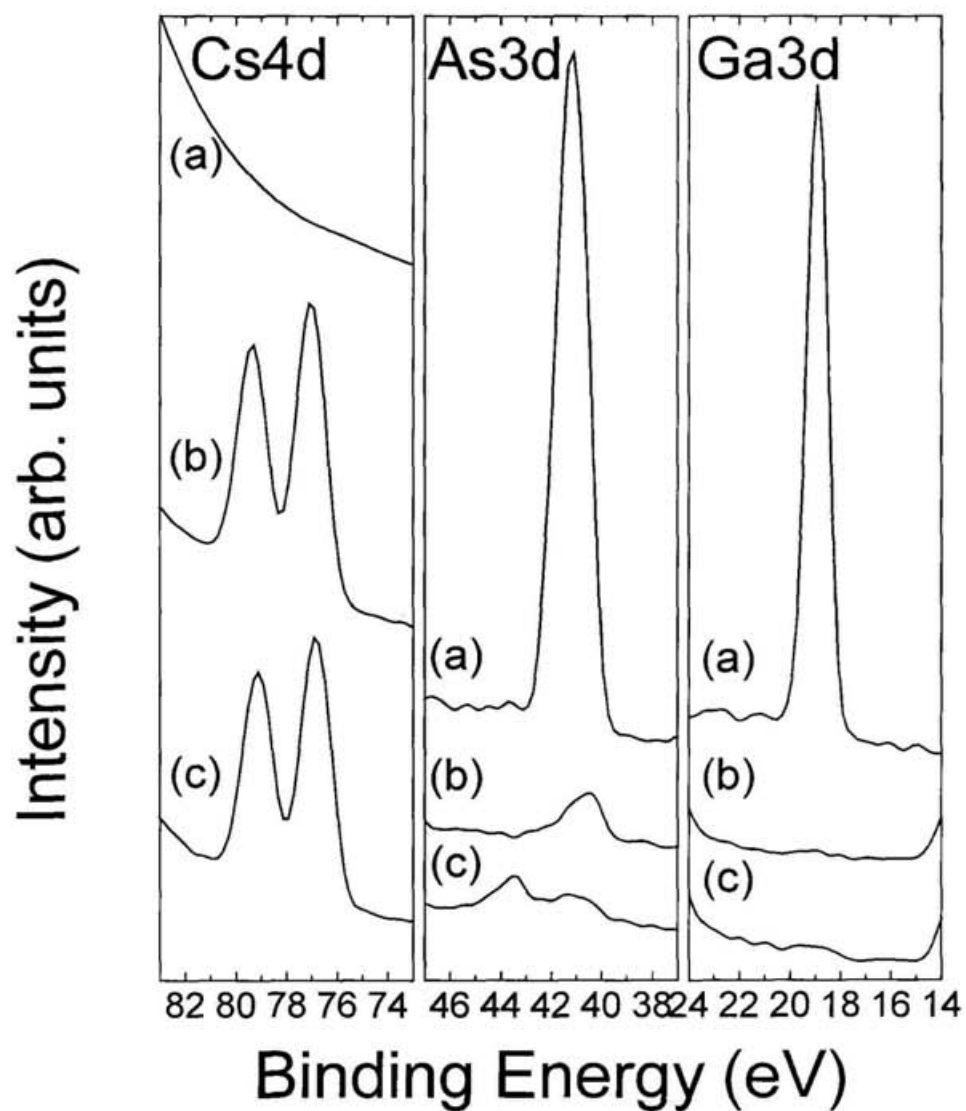


図 III-11 $h\nu = 100$ eV での試料 D の光電子スペクトル。他の試料と比べ Cs が大量に吸着している。(a)は heating 後、(b)は Cs 吸着後、(c)は酸素吸着後である。

| Sample name | Stage | Ga-3d Position | As-3d Position | Cs-4d Position | Work function | Ga-3d FWHM | As-3d FWHM | Cs-4d FWHM |
|----------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|
| 試料 A | 1 Cs | ↘ | ↘ | = | ↗ | ↗ | → | = |
| | 1 O ₂ | ↗ | ↗ | → | ↘ | ↗ | → | ↘ |
| 試料 B | 1 Cs | ↘ | ↘ | = | ↗ | ↗ | ↗ | = |
| | 1 O ₂ | ↗ | ↗ | ↘ | ↘ | ↑ | ↗ | → |
| | n Cs | ↗ | ↗ | ↗ | ↗ | ↗ | ↘ | → |
| | n O ₂ | ↘ | ↘ | ↘ | ↘ | ↘ | ↘ | → |
| 試料 C | 1 Cs | ↘ | ↘ | = | ↗ | ↗ | ↗ | = |
| | 1 O ₂ | ↗ | ↗ | ↘ | ↘ | ↗ | ↗ | ↘ |
| | n O ₂ | = | = | = | = | = | = | = |
| | n Cs | → | → | → | ↘ | ↗ | ↗ | ↘ |
| 試料 D | 1 Cs | × | ↘ | = | ↗ | × | = | = |
| | 1 O ₂ | × | ↗ | ↘ | ↘ | × | = | ↗ |

表 III-3 実験結果をまとめた表。「↗」及び「↘」の記号は、増減に対応し、記号「→」は、変化の無いことを表している。記号「=」は、比較の対象が存在しないことを表し、記号「×」は、測定不能（試料 D での Ga-3d ピーク）を表している。仕事関数に関しては、その減少方向を正にとってある。

III.5 考察と結論

IIII.2III.2.2「NEA 状態の研究背景」で触れたように、半導体表面における NEA メカニズムを説明するための、いくつかのモデルが提案されている。(1)ヘテロ接合モデル^{28,35-38}、(2)ダイポールモデル^{29,40-41}、(3)クラスターモデル^{43,44}、その他^{62,63}、である。ヘテロ接合モデルでは、p 型の GaAs と n 型の低い電子親和力を有する酸化物が結合したもの、あるいは p 型の GaAs と低い仕事関数を有する金属がヘテロ接合し、それが NEA 表面を構成していると考えられる。光電子イールドの立ち上がりは、酸化物の電子親和力か金属の仕事関数の大きさに依存することになる。Su ら²⁹や Besancon ら³⁹の報告によれば、O/Cs/GaAs(110)活性化面の最適な厚さが 7-12 Å であり、この厚さではヘテロ接合モデルは説明し得ず、このモデルは退けられた格好になっている。ダイポールモデルは、活性化過程において表面に GaAs(-O)-Cs 層と Cs-O-Cs 層が形成されるというものである。ポテンシャルバリアは、これら 2 つのダイポール層によって低下するのである。クラスターモデルは Cs₁₁O₃ クラスターの電子構造の計算から提案されたものである。このモデルでは、クラスターが電子を空間的に閉じこめ、それ故、実効的な電子の運動エネルギーの上昇と、それに伴う仕事関数の低下が起きることになる。しかしながら、GaAs(-O)-Cs と Cs-O-Cs のダイポールに依存するというダイポールモデルを除いて、これらのモデルは Cs 及び酸素の GaAs との詳細な反応には触れていない。以下、反応を 2 つの段階に分けて、共吸着状態について考察を進める。

<第一段階>

試料 D での Cs 吸着面は、GaAs(100)上で多量の Cs (6 ML 以上) が吸着した表面である。【図 III-11】に見られるように、Ga-3d ピークは観測されていないのとは対照的に、As-3d ピークが観測されている。酸素吸着後に、高結合エネルギー側に酸化 As-3d ピークが観測されているが、これは、As 原子が酸素と反応していることを示している。Cs-4d ピークは、酸素吸着によって 10 %強度

が増している。1 回目の酸素吸着後の、Cs-4d ピークの強度の増加と酸化 As の生成は、【図 III-5】、【図 III-6】、【図 III-10】に見られるように、Ga リッチな表面から実験を始めた他の試料 A、B、C でも見られる傾向である。これらの結果は、Balasubramanian ら⁶⁰によってなされた、As リッチな n 型 GaAs(100)の Cs と酸素の吸着面での XPS の研究結果に良く一致している。彼らは、Cs が GaAs(100)表面を破壊し As が析出し、相対的に Cs が潜り込み、さらに酸素の吸着によって析出している As を通り抜け Cs が再び表面に出てきて酸素と結合する、という描像を示唆したが、本実験結果もその考えを支持するものである。一方 GaAs(110)面の場合には、Ga-As 結合を切ることを伴う Cs の潜り込みは報告されていない。よって、GaAs(100)は GaAs(110)と比べてより反応性に富むものと思われる。また、Cs が大量に（少なくとも 6 ML 以上）吸着するという現象が見いだされた。GaAs(110)面では、室温下における Cs の被覆率は Cs の高い蒸気圧のため最大約 1 ML⁶⁴であり、その時に最小仕事関数を実現することが知られている⁶⁵が、今回の GaAs(100)面での実験で大量の Cs 吸着が観測されたことは、驚くべき相違である。また同時にこの事実は、Cs 原子が GaAs(100)基板に潜り込んでいるという描像を支持するものでもある。今回の実験では、定量的な議論が可能なだけのデータが取れていないので、深く吟味することはできないが、少なくとも GaAs(100)面では Cs 原子が基板に潜り込むためにより多くの Cs が吸着する余地があり、GaAs(110)面に比べ遙かに大きい被覆率が実現していると考えられる。

試料 B の As-3d ピークと Ga-3d ピークのエネルギー位置は、【図 III-6】、【図 III-7】に示されるように、1 回目の Cs 吸着後に低結合エネルギー側にシフトし、1 回目の酸素吸着後に高結合エネルギー側にシフトする。【図 III-5】、【図 III-10】、【図 III-11】より、試料 A、C については As-3d と Ga-3d ピークが、試料 D については As-3d ピークが同様のシフトをしているのがわかる。これらのシフトは、半導体表面上に吸着した金属原子あるいはハロゲン原子による内殻準位のケミカルシフトと良く一致している。従って、Cs 原子は Ga 原子と As 原子に電子を与え、その結果 As と Ga の電荷量が増えたために、スペクトルが低結合

エネルギー側にシフトし、一方、酸素原子は Ga 原子と As 原子から電子を引きつけるためにスペクトルは高エネルギー側にシフトする、という描像で理解できる。

全ての試料で、Cs-4d ピークも 1 回目の酸素吸着後に低結合エネルギー側にシフトしている。ケミカルシフトと原子の総電荷の間の単純な関係、つまり、Cs 原子の電子を奪う働きをすると考えられる O 原子との結合では、Cs-4d ピークは高結合エネルギー側にシフトするであろうと予想されるが、この実験結果はその逆で、Cs 原子の平均電子数が酸素吸着によりむしろ増加することを示す。Cs と酸素原子間の単純な直接的反応の観点からは、このことは理解しがたく、それ故もしクラスターが Cs_{11}O_3 の様に Cs と酸素でのみ構成されるならば、クラスターモデルは受け入れることができない。実験結果の理解には、As の析出と Cs 原子の再析出を含む複雑な反応を考慮する必要がある。すなわち、Cs 吸着中に As 原子が析出し Cs 原子が中に潜り込み、その結果 Cs 原子が As 原子と GaAs 基盤の中間に位置する状態になると考えられる。その後酸素を吸着することにより、Cs 原子は表面に再び移動し、そのため Cs-4d ピーク強度が増加し、一方酸素原子は表層から中に潜り込み、Ga 原子や As 原子と結合するのであろう。

半導体表面上のアルカリ原子は、酸化促進効果を持つということ⁶⁶は良く知られているが、Ga 原子と As 原子の酸化が、Cs 原子の存在により促進されることは、注目すべきことである。酸素吸着後、Ga ピークと Cs-4d ピークの幅が広がり（【図 III-9】参照）、酸化 As-3d ピークが現れる。【図 III-12】は、Ga-3d ピークについて Cs 吸着後と清浄な時の差スペクトルと、酸素吸着後と清浄な時の差スペクトルが示されている。(a)は 1 回目の Cs 吸着後と清浄面でのもの、(b)は 1 回目の酸素吸着後と清浄面とのものである。実線が Cs あるいは酸素を吸着した後のスペクトルで、破線は清浄面でのスペクトルである。図中の各スペクトルは面積強度で規格化されている。【図 III-12】に見られるように、Cs 吸着により低結合エネルギー側に新しい成分が現れ、酸素吸着により高結合エネルギー側にまた新しい成分が現れている。これら新しい成分のエネルギー位置は、

上で述べた化学反応での Cs、酸素、GaAs 間の電子の移動に一致する。従って、As のみならず Ga もまた、Cs 及び酸素吸着時の反応に関与していることは明らかである。以上の結果は As、Ga、Cs の酸化が複雑な反応過程によって生成されていることを支持するものである。またこれらの実験結果から、GaAs-Cs と Cs-O-Cs の 2 つのダイポール層が順次形成されるような単純な NEA 形成モデル (ダイポールモデル) で説明できないことは明らかである。Su ら²⁹は、GaAs(110) 面で、GaAs-O-Cs と Cs-O-Cs 層が NEA を形成するとし、ダイポールモデルを修正する提案をしている。一般的に言えば、O/Cs/GaAs(100)でも O/Cs/GaAs(110)における NEA 構造と似た構造をしていると考えることができよう。しかしながら話はそう単純ではない。GaAs(100)面は GaAs(110)面と比較してより反応性に富み、As の析出、Cs の再析出、As、Ga、Cs の酸化などが生じる。それ故に GaAs-O-As-Cs ダイポールや、GaAs-O-Cs-As ダイポール、GaAs-O-Cs ダイポールなどの Ga、As、O、Cs から成るダイポール層が(100)表面に形成されていると考えられる。

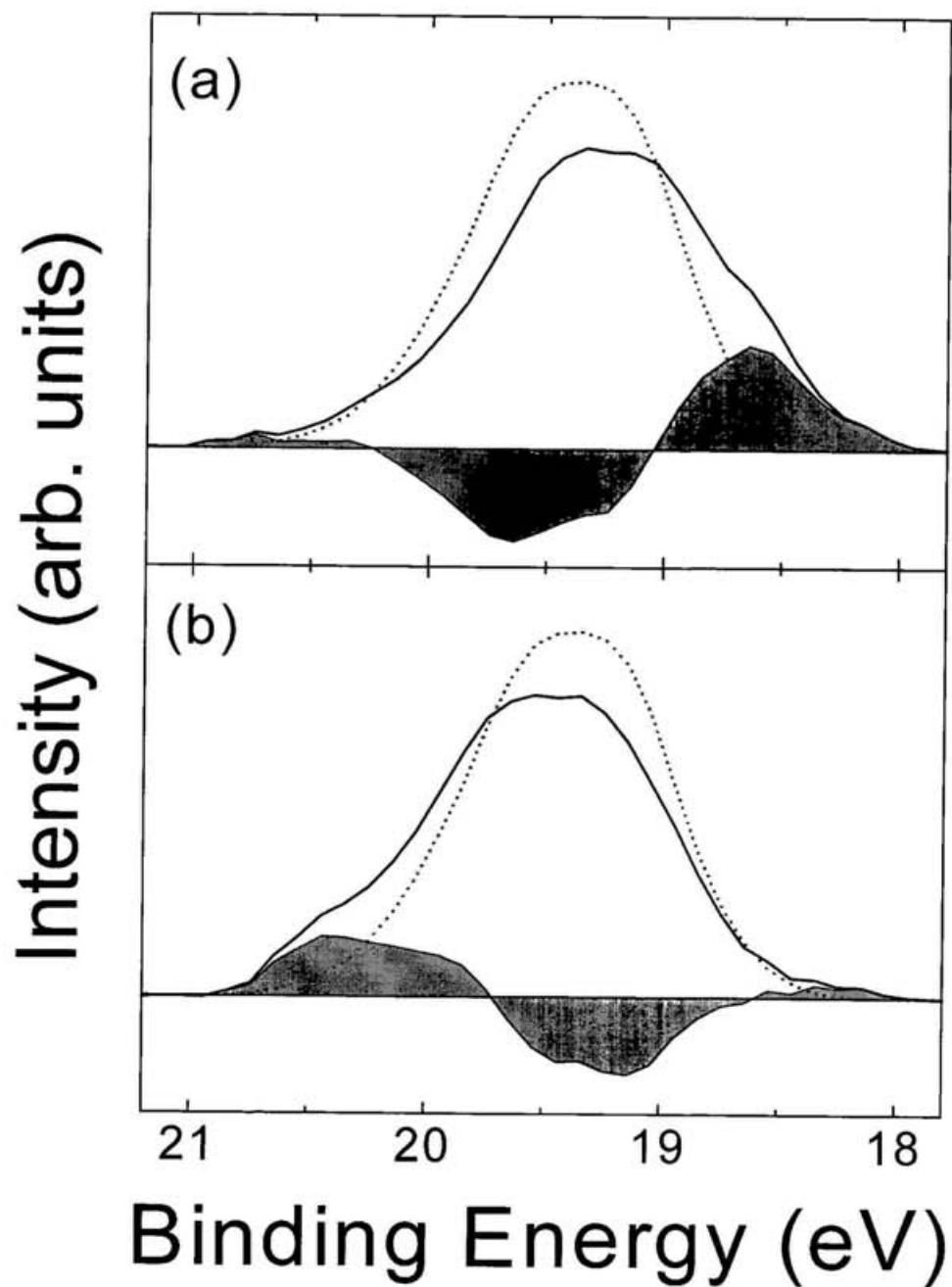


図 III-12 試料 A の Ga-3d ピークの差スペクトル。(a)は 1 回目の Cs 吸着後と清浄面の差、(b)は 1 回目の酸素吸着後と清浄面の差である。実線が Cs あるいは酸素を吸着した後のスペクトルで、破線は清浄面でのスペクトルである。積分強度を一定として計算されている。

＜第二段階＞

【図 III-6】 から【図 III-9】に見られるように、試料 B の吸着の第二段階は、その第一段階とは反応の様子が大きく異なる。【図 III-7】より、Ga-3d、As-3d、Cs-4d、酸化 As-3d などの全ての光電子ピークのエネルギー位置は、n 回目（第二段階）の酸素と Cs の吸着でそれぞれ、低結合エネルギー側と高結合エネルギー側にシフトする。仕事関数【図 III-7】は、二次電子の立ち上がりのエネルギー位置の測定で決定されたが（二次電子の立ち上がりのエネルギー位置は運動エネルギー表示となっているために符号が異なることに注意せよ）、これもやはり同じ方向にシフトする。また、光電子のピーク位置が結合エネルギーの高低方向にシフトを繰り返しながら、全体的に高結合エネルギー側にシフトしていることも見逃せない。また、各光電子ピークの FWHM の大きさ（【図 III-9】）は、n 番目の Cs と酸素の吸着（第二段階）では小さくなる。Cs-4d のピーク強度の増大は、吸着の第二段階では見られない。As-3d のピーク強度はこの段階では減少しているが、酸化 As-3d も含めた全 As-3d ピーク強度はほぼ一定である。これらの結果は、吸着第二段階で、GaAs、Cs、酸素の間での反応により、GaAs(100)表面上で Cs、O、Ga、As 原子で構成される、安定な層またはクラスターが形成されていくことを示唆している。全ての光電子ピークと仕事関数がエネルギー的に同方向にシフトする⁶⁷ことから、光電子ピークのエネルギー位置の変化は、各構成原子間の結合によるケミカルシフトではない。また、光電子ピークが各吸着操作ごとのシフトを伴いながら全体的に高エネルギー側にシフトしていることから、この変化は pinning の有無によるものではなく、むしろバンドの曲りで説明することができる。すなわち、例えば Cs が吸着することにより表面電子密度が増え、それに応じてバンドがより曲がり、Fermi エネルギーを基準とする全ての光電子ピークは見かけ上低運動エネルギー側に、つまり高結合エネルギー側に変化し、また仕事関数も同様に減少すると考えると理解できる。

仕事関数の最小値は、1 回目の Cs 吸着で実現するのだが、光電子イールドの最大値は何度かの Cs 及び酸素の吸着の後にならねば実現しない、という実

験事実重要である。【図 III-8】に示されるように、1 回目の Cs と酸素の吸着による仕事関数の変化は急激であるが、光電子イールドはまだ大きくはない。1 回目の Cs 吸着時には二次電子スペクトルで低運動エネルギーピークと高運動エネルギーバンドの間に幅の広いギャップがある事に注目すべきである。このような結果は、1 回の Cs 吸着だけで作られた Cs/GaAs 表面には、電子が越えねばならない幅の広いギャップ、すなわち高いポテンシャルバリアが、まだ存在すると考えると理解できる。図では、二次電子の鋭いピークと幅の広いバンドの間のエネルギーのギャップが、Cs と酸素の吸着を繰り返すごとに、小さくなり、3 回目の Cs 吸着あたりからギャップが見られなくなる様子を示している。このような、吸着回数に伴うスペクトルとギャップの変化は、共吸着 2 段階説を支持するものである。本実験結果は、高いポテンシャルバリアを有する吸着の第一段階から、何度かの Cs 及び酸素の吸着の後、電子がバルク領域から真空に脱出するのに十分なほど、表面層のポテンシャルバリアが低くなる第二段階に移行することを示していると考えられる。二次電子ピークのエネルギーシフトやギャップ幅の変化は、安定な層もしくはクラスターが何度かの吸着を繰り返しながら GaAs(100)表面に形成されていく様子を現していると思われる。

<結論>

この章の結論として、以上のことをまとめる。NEA 形成過程の共吸着状態を解明するという目的で、O/Cs/GaAs(100)表面の電子状態を、真空紫外光電子分光法 (UPS) を利用し研究した。Ga-3d、As-3d、Cs-4d 光電子ピークのエネルギー位置、スペクトル幅、スペクトル強度を、Cs と酸素の吸着段階に対応させて測定した。その結果、これらの変化は 2 つの段階に分類できることが見いだされた。すなわち、1 回目の Cs と酸素の吸着に対応する第一段階と、複数回の共吸着後の第二段階である。Ga-3d と As-3d ピークのエネルギー位置は、1 回目の Cs 吸着後に低結合エネルギー側にシフトするが、第二段階である n 回目の Cs 吸着後には高結合エネルギー側にシフトした。一方 1 回目の酸素吸着後には、酸化 As のピークが現れ、Ga-3d ピークの幅が広がり、Cs-4d ピークの強度が増大した。これらの結果は、吸着の第一段階において Ga、As、Cs、O 原子間の反

応と、引き続く再配列を示すものである。表面領域の Ga と As 原子は Cs 原子を通じて酸化し、その結果 GaAs-O-As-Cs や、GaAs-O-Cs-As や、GaAs-O-Cs の様なダイポール層になるものと考えられる。n 回目の吸着つまり第二段階においては、Cs と酸素の吸着に対応して、全ての光電子ピークと仕事関数はエネルギー的に平行なシフトを見せた。また、全吸着操作を通じて、光電子ピークは高結合エネルギー側へシフトしている。よってこのエネルギーシフトはバンドの曲りの変化で良く説明し得るものである。故に、GaAs(100)表面上に Cs、O、Ga、As 原子で構成される安定な層またはクラスターが形成されていることを示唆し得る。二次電子スペクトルの測定から、1 回目の Cs 吸着で最も仕事関数が減少した状態でも、幅の広いギャップが見られ、ポテンシャルバリアがまだ存在している段階にあることがわかった。これは、スペクトル変化で見た第一段階に相当するであろう。その後何回かの共吸着を経て、ポテンシャルバリアが十分低くなり光電子が放出される第二段階に至ると考えられる。これより、NEA 状態の実現は仕事関数の減少でのみ直接導かれるものではないことは、明らかである。本実験結果は、ヘテロ接合、ダイポール層、クラスター等の NEA 形成に関する既存のモデルでは十分に説明することができないものであり、新しいモデルの構築に向けて、さらなる研究が必要である。

IV 結論

本研究は、大きく 2 つの部分から構成されている。1 つはスピン分解光電子分光装置の製作に関する研究であり、もう 1 つは GaAs(100)面上の Cs 及び酸素の共吸着状態の研究である。これらをまとめるに当たり、この論文では、I 章「序論」で、スピン分解光電子分光の歴史的理論的背景を押さえつつ、課題を明らかにした。II 章「スピンおよび角度分解光電子分光装置の製作」では、光電子分光装置の製作に関する研究をまとめ、III 章「O/Cs/GaAs(100)共吸着系の研究」では、スピン偏極電子源として、また有効なフォトカソードとしての O/Cs/GaAs(100)共吸着系の研究についてまとめた。以下に本研究を簡単にまとめる。

＜スピンおよび角度分解光電子分光装置の製作＞

光電子分光法は、物質の電子状態を研究するための重要な手段となっており、また電子スピンの検出が電子状態の別の側面を研究する手段となっている。この 2 つの組み合わせ、すなわちスピン分解光電子分光は、物質の電子のエネルギーや運動量、そしてもう 1 つの基本的な量子数であるスピン状態全てを測定対象としたものである。このスピン分解光電子分光実験は、比較的新しい手法であるが、その有効性は広く認められるところである。現在のところ、スピン分解光電子分光は主として磁性体を対象としているが、円偏光と組み合わせれば、非磁性体、磁性体を問わず、広く物質一般に適用可能な手法である。これを用いることで、例えば非磁性体である GaAs や Si 表面上の吸着系についてのスピン情報を直接的に得ることができるなど、従来知られていなかった知見を得る上で極めて有用な方法である。

そこで光電子のエネルギー、運動量そして電子スピンを測定するための、小型のスピンおよび角度分解型の光電子分光装置を分子科学研究所 UVSOR

のビームライン BL-5A において製作した。この光電子分光装置は、電子エネルギー分析器、レンズ系、スピン検出器で構成され、それらは、磁気シールド (Mu-metal) で囲まれて、超高真空チャンバー中で一軸回転のゴニオメータ上に設置されている。また、エネルギー分析器部には、スピン検出器とは独立に角度分解光電子分光装置として機能し、効率良く通常の角度分解光電子分光実験が可能となるように検出器 (チャンネルトロン) を設置した。

スピン検出器部は、90 度偏向器、金のターゲット、4 分割されたアノード、レンズ系で構成されている。スピン検出の方法としては、低エネルギー散乱型を採用した。低エネルギー散乱型検出器の動作原理は、従来の Mott 型検出器と同様に入射電子のターゲット (金) 原子内でのスピン軌道相互作用によっているが、この方式は、Mott 型検出器に比べて動作電圧が低く (150-250 eV)、小型で (約 $0.15 \times 0.05 \times 0.05 \text{ m}^3$) 簡便であり、計数効率も高いという利点を持っている。一般的にこのタイプのスピン検出器の動作原理は、スピン軌道相互作用の ls 項によるので、ターゲットでの散乱面に直交するスピン偏極成分が観測され、入射電子の進行方向にそった成分は観測されない。他方、試料表面に垂直方向の光電子は、固体の逆格子ベクトル空間に於けるバンド分散を知る簡便な方法として測定されており、そのスピン偏極度を調べることは非常に重要である。そこで、エネルギー分析器とスピン検出器の間に 90 度偏向器を導入し、スピンの試料表面に平行な成分と垂直な成分を同時に測定することができるようにした。

電子光学系のパラメータは、ヘリウム (ネオン) 放電管を用いて、GaAs(100) 表面からの光電子を測定することにより最適化した。また、レイトレースの結果を参照しつつ、最適条件を調べた。その結果、各パラメータの値が設計値に近いことが判明し、エネルギー分析器としての完成をみた。スピン検出器の性能評価のために、負の電子親和力 (Negative Electron Affinity: NEA) を有するために光電子イールドが非常に高く、またスピン偏極度の高い O/Cs/GaAs(100) 表面を作成した。この表面をチタン-サファイアレーザーの光を円偏光させて照射し、O/Cs/GaAs(100) NEA 表面から放出される、スピン偏極した光電子を観測

した。その結果、スピン分解した光電子分光スペクトルの測定に成功し、スピンおよび角度分解型光電子分光装置の完成を確認した。この装置は、将来円偏光アンジュレータと組み合わせて使用される予定であるが、十分その使用に耐え得る装置であると言える。

今後の課題としては、装置全体の性能をより高める努力を図りつつ、標準試料での測定を通じ、本スピン分解光電子分光装置の有効 Sherman 関数を確定していくことが求められる。さらに、スピン検出器に入射する電子の運動エネルギー依存性を調べるなどして、FOM 値の向上を図る努力が求められる。また、實際上スピンおよび角度分解光電子分光を行い、スピンを含めたバンド分散の実験例が望まれる。その際の測定対象として、将来のスピン偏極電子源の主流となると見られる、人工格子系などが考えられる。

＜O/Cs/GaAs(100)共吸着系の研究＞

スピン偏極電子源として用いた GaAs の NEA 表面は、GaAs(100)基板上への Cs と酸素の共吸着により形成されたものである。しかし GaAs の NEA 表面は、良質のフォトカソードなどの応用面ではすでに実用段階にありながらも、基板に Cs と酸素がどのように共吸着しているか、どのようにして仕事関数を下げるのか、などの基本的な機構は良く理解されていない。そこで負の電子親和力を持つ共吸着状態を理解する目的で、真空紫外光電子分光法 (UPS) を使って O/Cs/GaAs(100)の電子状態を研究した。得られた結果によれば、1 回目の Cs 吸着により Ga-3d と As-3d の光電子ピークは低結合エネルギー側にシフトし、一方 n 回目の吸着では高エネルギー側にシフトした。さらに、1 回目の酸素吸着で、酸化 As のピークが現れ、Ga-3d のピークの幅が広がり、また Cs-4d のピークが大きくなった。一方 n 回目の吸着では、全ての光電子ピークは仕事関数とともに同じ方向のシフトを見せた。スペクトルの変化は Cs 吸着と酸素吸着に対応したバンドの曲りで良く説明し得る。これらの結果は、NEA 表面が 2 段階の過程で形成されていくことを示している。1 回目の Cs と酸素の吸着時には Ga と As は、共に Cs と酸素と反応して、表面層の再構成が起こっていると思われる。n 回目の吸着では、Ga、As、Cs と O の各原子で構成される表面層あるいはクラス

ターが作られ、NEA 面になっていると考えられる。以上の結果は、既存の NEA 形成のモデルでは説明できないものであり、新しいモデルの構築を必要とするものであることがわかった。今後さらなる研究が求められる。

V 謝辞

本研究全般にわたり、分子科学研究所極端紫外光実験施設助教授鎌田雅夫博士、同助手田中慎一郎博士にご指導を賜りました。また、分子科学研究所 UVSOR での新ビームライン BL-5A のスピン分解光電子分光装置建設の主要メンバーであられる、大阪市立大学工学部藤井康夫博士、名古屋工業大学教養部大原繁男博士にも、多くのご指導を賜りました。特に電子軌道計算はこの両氏によるものです。装置の建設に当たり、分子科学研究所木下豊彦博士、名古屋大学工学部曾田一雄博士にはこの分野の先達として大変有意義なご意見ご指導を頂戴しました。装置建設、スピン偏極電子源の研究に際し、Y. Q. Cai 博士（現 Max Planck 研究所）には、研究上のアドバイスから実際の作業まで実に多くのご助力をいただきました。共同で研究に当たった大阪市立大学大学院の中西孝一氏（現 NTT）、福井大学大学院の市川正猛氏には大変お世話になりました。特にチタンサファイアレーザーとポッケルスセルを用いての高円偏光度達成は市川氏のご尽力の結果です。分子科学研究所 UVSOR の木村真一博士をはじめ研究スタッフの方々、酒井楠男氏（現分子科学研究所技術課長）ら技術スタッフの方々には、研究生活全般にわたりお世話になりました。特に同郷でもある技術課中村永研氏、総合研究大学院大学の先輩である広瀬サユミ博士（現住友重機械工業）、総合研究大学院大学同期生の木村一彦氏には公私とも大変お世話になりました。また、大学学部生の時より分子科学研究所に至るまで奇しくも同じ道を歩んできた谷口弘三氏は、その存在が筆者にとって大きな精神的な支えでありましたし、共に学位を取得できるのは喜びであります。筆者が、固体物性実験の分野に初めて触れたのは、金沢大学理学部物理学科で、誘電体の研究に取り組んだ時でした。その時に物性実験の楽しさを教えてくださったのが、金沢大学理学部教授河田脩二博士と故堂畑久雄氏でした。そしてその時の先輩で

ある、阿部宏之博士（現新潟職能短大）には、特に研究の心構えを日常生活を含めて多くを教わりました。また、未知の領域であった光電子分光の分野に筆者を導いてくださったのが、金沢大学工学部教授直江俊一博士でした。以上の皆様に、そしてここでお名前をあげられなかった全てのお世話になった方々に、心より感謝申し上げます。

最後に、人一倍のんびり屋の著者に勉学の機会を与え、根気良く見守ってくれた両親と家族に感謝の言葉を捧げたいと思います。

VI 参考文献

- ¹ 菅滋正; 固体の電子状態解析 II, 日本物理学会編; シンクロトロン放射, 培風館, (1986)
- ² 木下豊彦: 放射光 7 (1994) 1
- ³ W. E. Spicer: Phys. Rev. 112 (1958) 114, その他多くの解説書がある。例えば M. Cardona and L. Ley (eds.), *Photoemission in Solids I*, Springer Verlag (1978).
- ⁴ 塚田捷: 表面物理入門, 東京大学出版会 (1989)
- ⁵ 例えば M. P. Seah and W. A. Dench: Surf. & Interface Anal. 1 (1979) 2.
- ⁶ J. Kessler: *Polarized Electrons* (Springer-Verlag, Berlin, 1985) 2nd ed.
- ⁷ N. F. Mott: Proc. R. Soc. London Ser. A 124 (1929) 425.
- ⁸ N. F. Mott: Proc. R. Soc. London Ser. A 135 (1932) 429.
- ⁹ C. G. Shull, C. T. Chase and F. E. Myers: Phys. Rev. 63 (1943) 29.
- ¹⁰ 曾田一雄: 日本物理学会誌 45 (1990) 804.
- ¹¹ L. A. Hodge, T. J. Moravec, F. B. Dunning and G. K. Walters: Rev. Sci. Instrum. 50 (1979) 5.
- ¹² L. G. Gray, M. W. Hart, F. B. Dunning and G. K. Walters: Rev. Sci. Instrum. 55 (1984) 88.
- ¹³ D. M. Campbell, C. Hermann, G. Lampel and R. Owen: J. Phys. E 18 (1985) 664.
- ¹⁴ A. M. Bincer: Phys. Rev. 107 (1957) 1434.
- ¹⁵ G. W. Ford and C. J. Mullin: Phys. Rev. 108 (1957) 477.
- ¹⁶ J. Unguris, D. T. Pierce and R. J. Celotta: Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 1314.
- ¹⁷ 木下豊彦: private communication
- ¹⁸ M. R. Scheinfein, D. T. Perce, J. Unguris, J. J. McClelland, R. J. Celotta and M. H. Kelley: Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 1
- ¹⁹ M. Fink and A. C. Yates: At. Data 1 (1970) 385.

- ²⁰ T. Saka, T. Kato, T. Nakanishi, M. Tsubata, K. Kishino, H. Horinaka, U. Kmiya, S. Okumi, C. Takahashi, Y. Tanimoto, M. Tawada, K. Togawa, H. Aoyagi and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L 1837.
- ²¹ J. Kirschner: *Polarized Electron at Surfaces* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- ²² Y. Kurihara, T. Omari, Y. Takeuchi, M. Yoshioka, T. Nakanishi, S. Okumi, M. Tawada, K. Togawa, M. Tsubata, T. Baba, M. Mizuta, R. K. Alley, H. Aoyagi, J. E. Clendenin, J. C. Frisch, G. A. Mulhollan, P. J. Saez, D. C. Schultz, H. Tang and K. H. Witte: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 335.
- ²³ M. Kamada, K. Sakai, S. Tanaka, S. Ohara, S. Kimura, A. Hiraya, M. Hasumoto, K. Nakagawa, K. Ichikawa, K. Soda, K. Fukui, U. Fujii and E. Ishiguro: Rev. Sci. Instrum. **66** (2) (1995) 1537.
- ²⁴ S. Kimura, M. Kamada, H. Hama, X. Marechal, T. Tanaka and H. Kitamura: J. Photoelectrospectrosc. & Relat. Phenom. **80** (1996) 437.
- ²⁵ 中西孝一: スピン偏極電子分光器の試作, 大阪市立大学大学院工学研究科修士論文 (1995)
- ²⁶ E. Kisker: Rev. Sci. Instrum. **53** (1982) 1.
- ²⁷ W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling: *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- ²⁸ W. E. Spicer: Appl. Phys., **12** (1977) 115.
- ²⁹ C. Y. Su, W. E. Spicer and I. Lindau: J. Appl. Phys. **54** (1983) 1413.
- ³⁰ I. Hirose, K. Dohmae, T. Ikoma, M. Kurashina, T. Nakanishi, N. Horikawa, Y. Hayashi, S. Okumi, S. Fukui and Y. Kamiya: Genshikaku Kenkyu **30** (1985) 97 [in Japanese].
- ³¹ 御子柴宣夫: 半導体の物理 改訂版 (培風館 1991)
- ³² J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen: Phys. Rev. B **13** (1976) 556
- ³³ J. J. Scheer and J. van Laar: Solid State Commun., **3** (1965) 189.
- ³⁴ A. A. Turnbull and G. B. Evans: Br. J. Appl. Phys. **1** (1968) 155
- ³⁵ H. Sonnenberg: Appl. Phys. Lett. **14** (1969) 289.
- ³⁶ L. W. James and J. J. Uebbing: Appl. Phys. Lett. **16** (1970) 370.
- ³⁷ J. J. Uebbing and L. W. James: J. Appl. Phys. **41** (1970) 4505.

- ³⁸ A. F. Milton and A. D. Baer: J. Appl. Phys. **42** (1971) 5095.
- ³⁹ M. Besancon, R. Landers, and J. Jupille: J. Vac. Sci. Technol. **A5** (1987) 2025.
- ⁴⁰ A. H. Sommer, H. H. Whitaker, and B. F. Williams: Appl. Phys. Lett. **17** (1970) 273.
- ⁴¹ D. G. Fisher, R. E. Enstrom, J. S. Escher, and B. F. Williams: J. Appl. Phys. **43** (1972) 3815.
- ⁴² D. C. Rodway and M. B. Allenson: J. Phys. D **19** (1986) 1353.
- ⁴³ M. G. Burt and V. Heine: J. Phys. C **11** (1978) 961.
- ⁴⁴ G. Ebbinghaus and A. Simon: Phys. Rev. Lett **37** (1976) 26, Chem. Phys. **43** (1979) 117
- ⁴⁵ T. C. Chiang, R. Ludeke, M. Aono, G. Landgren, F. J. Himpsel and D. E. Eastman: Phys. Rev. B **27** (1983) 4770
- ⁴⁶ S. Y. Tong, A. R. Lubinsky, B. J. Mrstic and M. A. van Hove: Phys. Rev. B **17** (1978) 3303
- ⁴⁷ A. Y. Cho: J. Appl. Phys. **47** (1976) 2841
- ⁴⁸ R. Ludeke: IBM J. Res. Dev. **22** (1978) 304
- ⁴⁹ P. Drathen, W. Ranke and K. Jacobi: Surf. Sci. **77** (1978) L162
- ⁵⁰ J. F. van der Veen, P. K. Larsen, J. H. Neave and B. A. Joyce: Solid State Commun. **49** (1984) 659.
- ⁵¹ J. Kanski, Qu Hua, P. O. Nilsson, and U. O. Karlsson: J. Electron Spectroscop. & Relat. Phenom. **52** (1990) 133.
- ⁵² D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L. -E. Swartz: Phys. Rev. B **41** (1990) 5701.
- ⁵³ J. Kim, M. C. Gallagher, and R. F. Willis: Appl. Surf. Sci. **67** (1993) 286.
- ⁵⁴ W. G. Schmidt and F. Bechstedt: Surf. Sci. **360** (1996) L473.
- ⁵⁵ M. Besancon, H. Araghi-Kozaz, R. Landers and J. Jupille: Surf. Sci. **236** (1990) 23
- ⁵⁶ M. Kamaratos and E. Bauer: J. Appl. Phys. **70** (1991) 7564
- ⁵⁷ G. Vergara, L. J. Gomez, J. Capmany and M. T. Montojo: Surf. Sci. **278** (1992) 131
- ⁵⁸ J. Sakai, G. Mizutani and S. Ushioda: Surf. Sci. **283** (1993) 217
- ⁵⁹ M. P. Seah and W. A. Dench: Surf. & Interface Anal. **1** (1979) 2.
- ⁶⁰ T. Balasubramanian, J. Cao and Y. Gao: J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992) 3158.

- ⁶¹ P. K. Larsen, J. H. Neave, J. F. van der Veen, P. J. Dobson and B. A. Joyce: Phys. Rev. B **27** (1983) 4966
- ⁶² H. Gao: J. Vac. Sci. Technol. A **5** (1987) 1295.
- ⁶³ Li. Lin: J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988) 1053.
- ⁶⁴ R. Cao, K. Miyano, T. Kendelwicz, I. Lindau and W. E. Spicer: Phys. Rev. B **39** (1989) 155
- ⁶⁵ D. Heskett, T. Maeda Wong, A. J. Smith, W. R. Graham, N. J. Di-Nardo and E. W. Plummer: J. Vac. Sci. Technol. B **7** (1989) 915
- ⁶⁶ R. Miranda: *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, ed. H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw and G. Ertl (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1989), Chap. The Mechanisms of the Alkali-Enhanced Oxidation of Semiconductors, p. 425.
- ⁶⁷ F. J. Himpsel, B. S. Meyerson, F. R. McFeely, J. F. Morar, A. Taleb-Ibrahimi and J. A. Yarmoff: *Photoemission and Absorption Spectroscopy of Solids and Interfaces with Synchrotron Radiation*, ed. M. Campagna and R. Rosei (Elsevier Science Publication B. V., Amsterdam, 1990), Chap. Core Level Spectroscopy at Silicon Surfaces and Interfaces, p. 203.