

Cr(001)表面の電子状態と磁性の研究

中島 秀樹

博士（理学）

総合研究大学院大学数物科学研究科
物質構造科学専攻

平成13年度
(2001)

目次

第1章	序論	3
1.1	はじめに	3
1.2	研究背景	3
1.3	研究の目的	7
第2章	Cr(001) 表面の磁性	9
2.1	磁性	9
2.2	Cr の磁性	11
2.3	表面準位	14
2.3.1	原子構造	14
2.3.2	電子状態	15
2.4	Cr(001) 表面の磁性	15
2.5	O/Cr(001) の磁性	22
2.6	実験目的	25
第3章	実験原理とその手法	26
3.1	光電子分光	26
3.1.1	光電子スペクトル	26
3.1.2	角度分解光電子分光	27
3.1.3	電子軌道対称性選択則	35
3.1.4	電子間相互作用	36
3.1.5	共鳴光電子分光	38
3.1.6	電子エネルギー分析器	40
3.1.7	スピン分解光電子分光	42
3.2	表面評価	46
3.2.1	オージェ電子分光	46
3.2.2	低速電子回折	49
3.2.3	仕事関数	51
第4章	実験	54
4.1	実験装置	54
4.2	電子分析器	54
4.3	試料作成	55
4.4	測定条件	57

4.5	スピン分解測定	58
第5章	角度分解光電子分光による Cr(001) 表面の電子状態	60
5.1	表面評価	60
5.2	実験結果	62
5.2.1	Cr(001) の表面準位	65
5.2.2	O/Cr(001) の界面準位	71
5.3	考察	75
5.3.1	Cr(001) 表面	75
5.3.2	O/Cr(001)	80
第6章	スピン分解光電子分光による Cr(001) 表面の電子状態	83
6.1	価電子帯のスピン分析	83
6.2	二次電子のスピン分解光電子分光	83
6.2.1	二次電子	83
6.2.2	スピン分析	85
6.3	実験結果	87
6.4	考察	90
6.4.1	Cr(001) 表面	90
6.4.2	O/Cr(001)	92
第7章	結論	96
7.1	Cr(001) 表面における電子状態と磁性	96
7.2	展望	96
	謝 辞	102

第1章 序論

1.1 はじめに

物質の磁性の起源を解明する試みは古くから行われている。磁性の理論、特に、金属磁性体の理論に関しては70年代に大きな発展を遂げていた。しかし、その成果は必ずしも応用の次元にまで活かされてこなかった。その理由の一つは、強磁性の発現を導く理論がまだ確立されてはいないことにある[1]。例えばハイゼンベルグの交換相互作用は系の磁気秩序(Weissの分子場)を記述するモデルであるが、第一原理計算から強磁性を示す解($J > 0$)は求められていない[2][3][4]。そのため、磁性の起源を探る研究はさまざまなモデルが提案され、その物理が検証されている。

本質的に磁性を担うのは固体中の電子である。電子は電荷およびスピンに関連した磁気モーメントをもち、ある温度以下で磁気的な秩序状態をもった磁性体を形成する。このような磁性体において、なぜ、そしてどのような秩序状態が実現するかということは、その物質の電子状態に起因する。したがって物質の電子状態およびその電子状態を実現するような原子構造を探ることは磁性の本質的な理解に迫り、現代の物性研究の基本、また新しい物性の理解、新物質開発の基礎をなすものである。

本論文では、Cr(001)表面および酸素吸着表面(以下、O/Cr(001))における電子状態を、角度分解光電子分光及びスピン分解光電子分光によって調べ、その磁性を考察する。

1.2 研究背景

物性物理の分野では、真空技術、薄膜作成技術(MBE)の進歩、表面評価方法(STM, AFM)の開発によって原子レベルでの評価制御が可能となってきた。このような技術の進歩は電子デバイスの開発が抱えている問題、またはその問題の本質的な部分を学術的に解決しようという流れの中から生まれてきた。現在、ナノスケールで行われている基礎研究分野はナノサイエンス、応用開発分野はナノテクノロジーと呼ばれている。

例えば高密度磁気記録デバイスでは、磁性薄膜における垂直磁気異方性や磁性多層膜における巨大磁気抵抗を用いた磁気ヘッドの開発が行われており、低次元系の磁性研究が注目を集めている。一方で、磁性の起源に関する本質的な問題は未だに解決できていないため、多くの問題が提起され、検証されている。

典型的な磁性体であるFe, Co, Niという遍歴磁性体を定性的に説明するのにストナーモデルがある。ストナーはスピンが移動したときの運動エネルギーの上昇と電子間に働く電子相関エネルギーの減少のバランスを考慮して、強磁性状態への不安定性を生じる条件を示した。この条件によって強磁性が得られるのは厳密にはNiだけであるが、Fe, Coでは

フェルミ準位に高い状態密度が実現していることから、フェルミ準位の高い状態密度が強磁性発現のための必要条件であると考えられている。もしフェルミ準位の状態密度が大きければ、運動エネルギーの上昇が小さく済むからである。

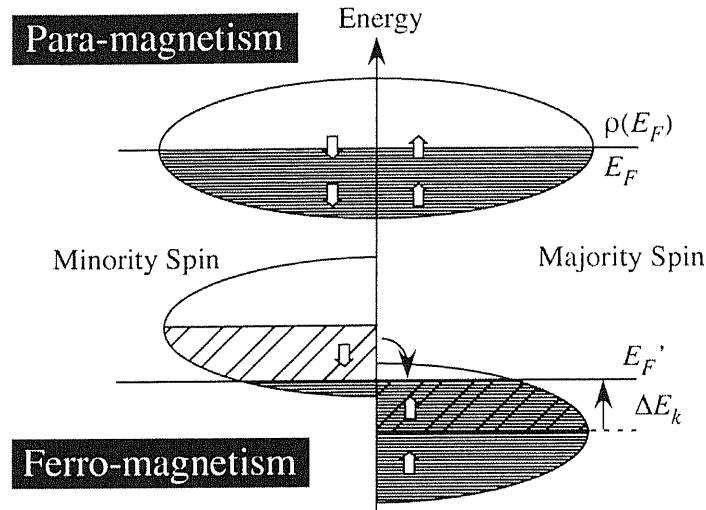


図 1.1: Stoner Model

またFe, Coに限らずMn, Cr, Vといった物質でも次元性の低下、または化合物において磁性を発現する可能性がある。その中でもCrは酸化物の価数と構造の違いによって強磁性(CrO_2)や反強磁性(Cr_2O_3)を実現していることが分かっている。

表面では、磁性の発現に重要なフェルミ準位の高い状態密度を実現する可能性が高い。一般的に表面という境界領域では、原子の配位数の減少による s - d 混成の減少[6]やボンドの切断、境界条件の変化による表面準位の形成によって電子が局在化する傾向がある。このような局在化、特に表面準位は高い状態密度を形成することから、強磁性を発現することが期待されている。

実際に表面における磁気モーメントの増大は、典型的な磁性体であるFe, NiそしてCrにおけるバンド計算から指摘されている。図1.2は理論計算[7]から導かれた状態密度を示し、見積もられる磁気モーメントを表1.1に示す。この計算によれば、バルクで強磁性体のFe(001), Ni(001)表面ではバルクに比べて大きな磁気モーメントをもつ。Fe(001), Ni(001)表面における大きな磁気モーメントは、表面において d バンド幅が減少(s - d 混成の減少)していることが、主な原因であると考えられている。また反強磁性体であるCr(001)面では、各層が交互にモーメント方向を変える反強磁的振る舞いをするのに対して、表面第一層においては極めて大きな磁気モーメントをもつ。これは表面が強磁性である可能性を示し、バルクと表面が異なる磁性を示す例として注目されている。

反強磁性であるCrの(001)表面が、どうして大きなモーメントを示すのかということについて、ストナーモデルによる解釈がある[8]。常磁性状態においてバルクと表面の状態密度を比較すると、フェルミ準位におけるバルクの状態密度が小さいのに比べて、表面では高い状態密度が $3d$ 電子によって実現されている。このようなフェルミ準位の高い状態密度は表面準位によって形成されていることが分かっている。したがって、ストナー条

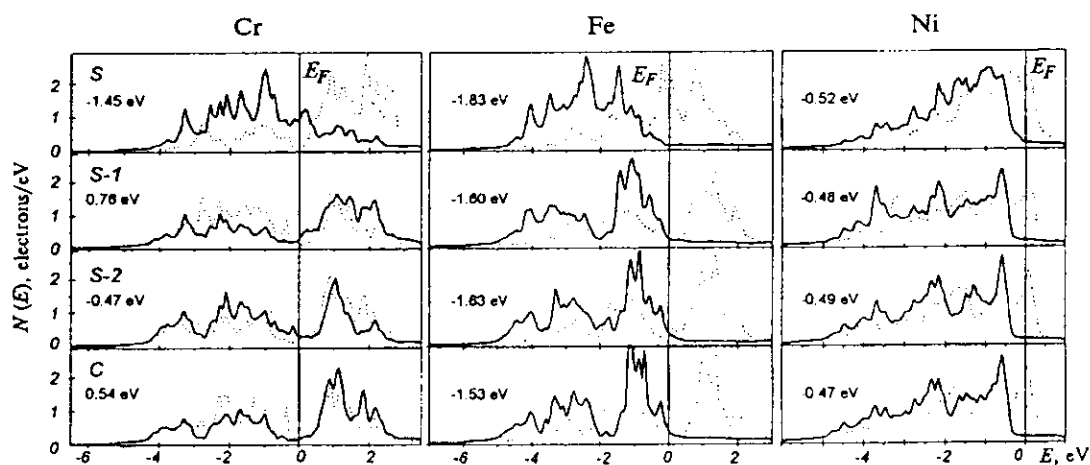


図 1.2: FLAPW 計算による Cr, Fe, Ni(001) 表面から第 4 層までの各層の状態密度 [7](Majority スピン:実線、Minority スピン:点線)

Layer	magnetic moment (μ_B)		
	Cr(001)	Fe(001)	Ni(001)
S(Surface)	2.80	3.01	0.66
S-1	-1.36	2.36	0.58
S-2	0.96	2.42	0.59
C(Bulk)	-0.95	2.32	0.56

表 1.1: 図 1.2 から導かれた (001) 表面の磁気モーメント [7]

件を満たすような強磁性が発現すると考えられている。

また表面におけるリラクゼーション効果は、表面の磁気モーメントの増大に寄与することが理論的研究から指摘されている [9]。表面リラクゼーションとは表面第一層と表面第二層の間の層間距離がバルクにおける値と異なることである。強磁性状態における交換分裂は、Majority 状態を低エネルギー側に、Minority 状態を高エネルギー側に相対的にシフトさせた状態である。そのため、Majority 電子状態は反結合準位を占有するようになり (図 1.3)、常磁性状態に比べて表面第一層と第二層との層間距離が大きくなる。層間距離の増大による表面電子の局在化は、表面の磁気モーメントを更に大きくすることになる。このような効果は Magnetovolume Effect と呼ばれている。

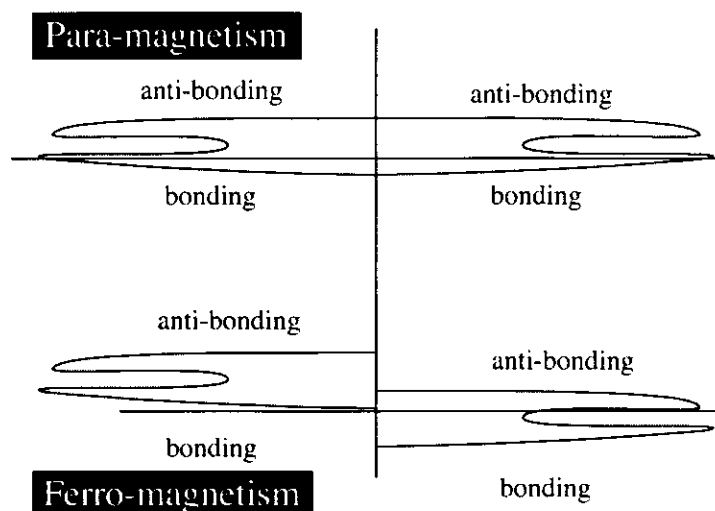


図 1.3: Magnetic Volume Effect

さらに最近行われたバンド計算 [9] では Cr(001) 表面上の代表的な表面不純物である炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)の 1monolayer(ML)- $p(1 \times 1)$ 構造における磁気モーメントが計算されている (表 1.2)。この計算によれば、 $C < N < O$ の順で Cr 表面の磁気モーメントは増大し、O- $p(1 \times 1)$ 構造では、Cr(001) 表面よりも大きなモーメントをもつ。これは Cr と C、N、O のそれぞれのダイマーを考えたときの磁気モーメントの計算を吸着界面の電子状態に拡張して解釈することによって説明されている。Cr 表面の磁性に寄与する Majority スピン電子は吸着子に引き寄せられ、Cr 表面の磁気モーメントを減少させる。吸着子に引き寄せられる電子数は $2p$ 電子数から $C > N > O$ となる。また O においては、Minority スピン電子に対してもこの効果が及ぶために、Cr(001) 表面よりも大きな磁気モーメントが期待されている。

Cr と O による系と関連して、バルク酸化物である CrO_2 (強磁性金属)、 Cr_2O_3 (反強磁性絶縁体) は、O の価数の変化、結晶構造の変化が磁性に大きな影響を与えている。このような O と Cr による磁性を解明する研究として、クラスター計算が行われている [10]。 Cr_2O_n ($n=0 \sim 4$) というクラスターを考え、Cr サイト間のモーメントのカップリングについて調べられた結果を表 1.3 に示す。この計算結果をバルク酸化物と比較すると、バルク強磁性の CrO_2 は成分比としてクラスター Cr_2O_4 に対応するが、クラスターでのモーメント

magnetic moment (μ_B)				
Layer	Cr(001)	+C	+N	+O
S	2.4	1.0	1.7	2.6
S-1	-1.3	-0.6	-0.9	-1.2
S-2	1.1	0.5	0.8	1.0
S-3	-1.0	-0.7	-0.9	-1.1

表 1.2: C, N, O:1ML/Cr(001) 吸着 $p(1\times1)$ 表面の磁気モーメント (C:Carbon, N:Nitrogen, O:Oxygen)[9] (計算値)

Cr_2O_n	クラスター計算	バルク酸化物
Cr_2	antiferromagnetic	---
Cr_2O	antiferromagnetic	---
Cr_2O_2	antiferromagnetic	---
Cr_2O_3	ferromagnetic	antiferromagnetic
Cr_2O_4	antiferromagnetic	ferromagnetic (CrO_2)

表 1.3: Cr_2O_n ($n=0\sim4$) クラスター計算における Cr サイト間のモーメントのカップリング [10]

は反強磁性的である。一方、バルク反強磁性の Cr_2O_3 に対応するクラスター Cr_2O_3 は、強磁性的なモーメントを形成する。バルクとクラスター間には、本質的に幾何学的な空間配置及びサイズ効果による差異があり、一概に比較することは出来ないが、Cr の d 電子と O の p 電子による混成が多様な磁性を実現しうることを示している。

理論的研究から提起された Cr(001) 表面の磁性は、様々な実験方法によって検証されている。しかし、Cr(001) 表面の清浄化が困難なために実験としての信頼性に欠くものや、表面再構成のため単純に強磁性を実現していないとする実験事実まで、それぞれの結論には一貫性がない。実験的に表面の磁性の明確な検証を行うには、Cr(001) の清浄表面の作成評価し、表面電子状態及び吸着原子依存性を明らかにすることが必要である。

1.3 研究の目的

これまでの研究とそれに基づく知見によると、低次元系の磁性として注目されている Cr(001) 表面の強磁性は、フェルミ準位に高い状態密度を形成する表面の電子状態によって説明できることが分かる。

そこで、本研究では表面吸着原子及びその量に依存した Cr(001) 表面の電子状態を調べ、表面の磁性を明らかにすることを目的とした。まず Cr(001) 表面の表面準位を特定し、バンド分散と電子軌道対称性を明らかにする。また O/Cr(001) においても同様に、界面準位のバンド分散と電子軌道対称性を明らかにする。そしてこれらの系について二次電子のスピン分析を行い、スピン偏極度を明らかにする。

表面の電子状態を調べる方法として角度分解光電子分光及びスピン分解光電子分光を用いる。光電子分光法は占有された電子状態を直接測定できることからバンド構造、電子軌道対称性、スピンに関する情報を得ることができる。また放出される光電子及び二次電子の運動エネルギーを選択することで表面の電子状態を測定できるという点で本研究に適している。

ここで、序論に続く本論文の構成について説明する。第二章では表面の磁性研究の背景を追い、Cr(001) 表面の磁性に関する過去の理論及び実験研究の具体的な成果と残された問題点を指摘する。第三章では用いた実験技術についてその原理と手法を説明する。第四章からは実験条件及び実験で得られた結果を示し、考察を述べる。

第2章 Cr(001)表面の磁性

2.1 磁性

磁気秩序を示す物質は、絶縁体でも金属でも見出され、全体を統一的に説明することは難しい。歴史的にも、このような変化に富んだ磁性体を理解するために、個々の場合にふさわしいモデルや有効な相互作用を設定して、秩序状態のパターン、集団励起、相転移、外場に対するレスポンスなどが調べられ、実験事実と比較されるという形をとってきた。しかし、スピンは本質的に量子変数であり、また系は多体系であるので、一次元および二次元の Ising スピン系（これは量子系ではない）のような特殊な例を除けば、上のモデルの解法は常に近似的であって、その近似の良さや適用限界は常に注意深く検討を必要とする。

磁性の起源となる固体の電子状態はその性質から二種類に大別される。すなわち

- (1) 一つの原子やイオンの上、またはその近傍の空間に局在している電子
- (2) 結晶全体にわたって遍歴する電子

この二種類の電子状態では、一般に磁気的性質も非常に異なっているが、現実の物質ではそれぞれの分類に属する典型的な場合のほかに、両者の中間的な性質を示したり、一つの物質がそれぞれの性質を示す形態に相転移する場合もあって、その境界はそれほど明確なものではない。(1)に属すると考えられる電子には、原子やイオンの閉殻軌道にある電子、遷移金属イオンや希土類イオンを含む多くの化合物における d または f 電子、イオン結晶や半導体における格子欠陥や不純物イオンにとらえられている電子などがある。(2)に属する電子には、半導体の価電子帯や伝導帯にある電子、金属や合金の伝導帯にある電子で、いずれも Bloch 関数でよく記述される電子がこれに当たる。

$3d$ 遷移金属の場合、Fe, Co, Ni のように強磁性体になったり、Cr のように反強磁性体になるものがあって、その d 電子がはたして結晶内で伝導電子的に振舞うのかどうか、 d 電子をバンド理論で扱うことの当否について疑問が抱かれてきた。その磁性を説明するためには、 d 電子間の強い相関を考慮することが本質的に重要であって、単純な一電子近似の描像はよくないであろうと考えられていた。しかし遷移金属の Fermi 面の研究が進むにつれて、 d 電子が伝導（輸送現象）によっていて、Fermi 面の一部分を構成していることが明らかになってきた。また遷移金属の電子比熱が単純な金属のそれに比べてかなり大きいことは d 電子も広い意味で伝導電子であると考えれば容易に説明される。さらに強磁性の Fe, Co, Ni の飽和磁化の値がボーア磁子を単位として整数ではないことも単純な局在電子モデルによっては理解困難である。

このような遷移金属の遍歴的な磁性を定性的に解釈するモデルとしてストナーモデルがある。このモデルによると、 d 電子は各サイトの d 軌道をホッピングして遍歴する tight-binding による描像に近いとして理解される。反平行スピンの電子が同じサイトに 2 個あると互いにクーロン反発力を及ぼすとして、次のハバードハミルトニアンを用いる。

$$\mathcal{H} = \sum_{i\sigma} E_0 a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \sum_{i \neq j} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + (1/2) \sum_{i\sigma} U n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (2.1)$$

ここで、 i は格子点、 σ はスピン、 t_{ij} は格子点 j から i への遷移行列要素を表す。電子は格子点 i では E_0 のエネルギー準位にあり、2 個入ると U だけエネルギーが高くなる。簡単のため軌道縮退を無視している。ハバードモデルにおける交換相互作用について、分子場近似を考えたものをストナーモデルといい、遍歴強磁性を考える最も簡単化されたものである。

ハバードハミルトニアンでは、反平行スピンをもつ電子間のクーロン相互作用を考えた。ここでは平行スピンの電子間のクーロン相互作用を考え、それをハートリー・フォック近似で取り扱い、交換項による強磁性の発生を考える。 $\rho = \uparrow$ (上向き), \downarrow (下向き) の電子数をそれぞれ N_\uparrow, N_\downarrow とする。

$$N_e = N_\uparrow + N_\downarrow \quad (2.2)$$

$$M = N_\uparrow - N_\downarrow = 2\rho(\epsilon)\Delta \quad (2.3)$$

と置くと、磁気モーメントは $-(1/2)g\mu_B M$ である。 $N_\uparrow = N_\downarrow = N_e/2$ の状態から、バンドが分裂して $N_\uparrow \neq N_\downarrow$ となったとする。そのエネルギー分裂を Δ とし、 Δ が微小量として $\Delta \cdot \rho(\epsilon_F) \ll N$ (格子点数) とする。ただし、フェルミ面の電子のスピンのエネルギー状態密度を $\rho(\epsilon_F)$ とした。このエネルギー分裂 Δ による電子系の運動エネルギー (E_K) の増加は、

$$\delta E_K = \Delta(\Delta\rho(\epsilon_F)) = \frac{M^2}{4\rho(\epsilon_F)} \quad (2.4)$$

となる。平行スピンの電子間に働く交換項は、

$$\mathcal{H}_{ex} = -\frac{U}{2N} \sum_{k_1, k_2} (n_{k_1\uparrow} n_{k_2\uparrow} + n_{k_1\downarrow} n_{k_2\downarrow}) \quad (2.5)$$

で与えられる。この項のエネルギーの減少は、ハートリー・フォック近似で、

$$\delta E_{ex} = -\frac{U}{2N} (N_\uparrow^2 + N_\downarrow^2 - (\frac{N_e}{2})^2 - (\frac{N_e}{2})^2) = -\frac{UM^2}{4N} \quad (2.6)$$

したがって、 $N_\uparrow \neq N_\downarrow$ である強磁性への不安定性の起こる条件は、

$$\delta E_{total} = \delta E_K + \delta E_{ex} = -\frac{M^2}{4} \left(\frac{U}{N} - \frac{1}{\rho(\epsilon_F)} \right) < 0 \quad (2.7)$$

となる。 $U\rho(\epsilon_F)/N > 1$ (ストナー条件) のとき、 $M = N_\uparrow - N_\downarrow \neq 0$ の状態にずれたほうがエネルギーが下がる。E.C. Stonerはこのような近似で有限温度の議論を行った。金森らはこれらの理論をNiの場合に応用し、実際にNiが強磁性になりうることを示した。Niの理論計算から求められる常磁性状態と強磁性状態の状態密度を図2.1に示す。一般には磁気モーメントが発生したとしても、スピンはゆらぎ、エントロピーを増大させ常磁性状態にとどまりうるので、 T_C は低くなる。

このように遍歴磁性を定性的に説明するストナーモデルは、あくまでも必要条件でしかない。つまり、現実に存在する強磁性体 (Fe, Co, Ni) ではストナー条件に現れるフェルミ準位の高い状態密度を実現しているが、フェルミ準位の高い状態密度が実現しているからといって、系が強磁性を発現するとは限らない。

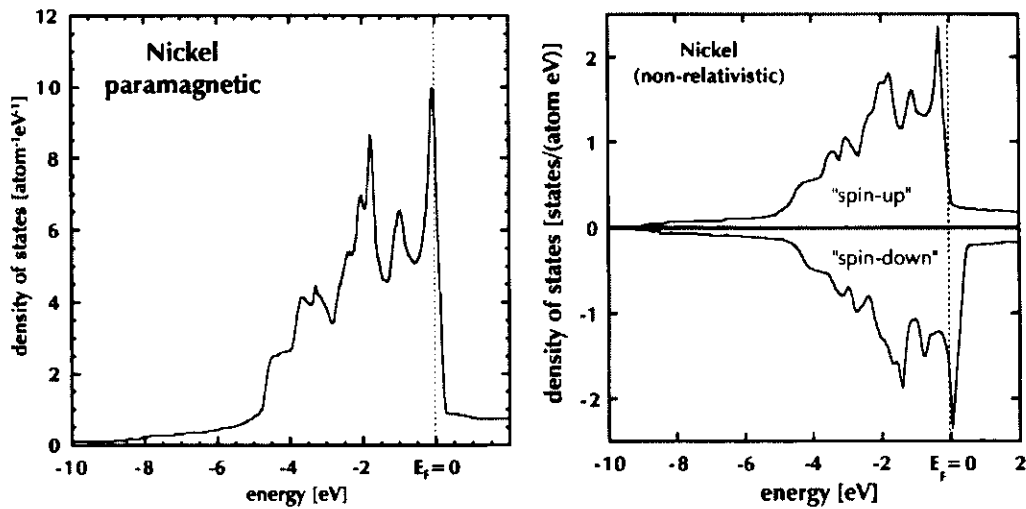


図 2.1: 左図 : Ni の常磁性状態における状態密度 [14]。右図 : Ni の強磁性状態における状態密度 [15]。(計算) [16]

2.2 Cr の磁性

3d 遷移金属を考える。バンド曲線 $E(k)$ と状態密度曲線 $D(E)$ のだいたいの特徴は結晶系によって決まっている (rigid band)。図 2.2 から bcc の $D(E)$ の特徴は d バンドの中央にあたる場所に深い谷が存在することである。矢印で示したのはそれぞれ常磁性状態の Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe のフェルミエネルギーを示している。強磁性体である Fe では非常に大きな状態密度をフェルミ準位において占めることになることからストナーモデルによる交換分裂が起こることが理解できる。Cr は深い谷に位置していることからバルクにおける強磁性の発現は起こりそうにない。

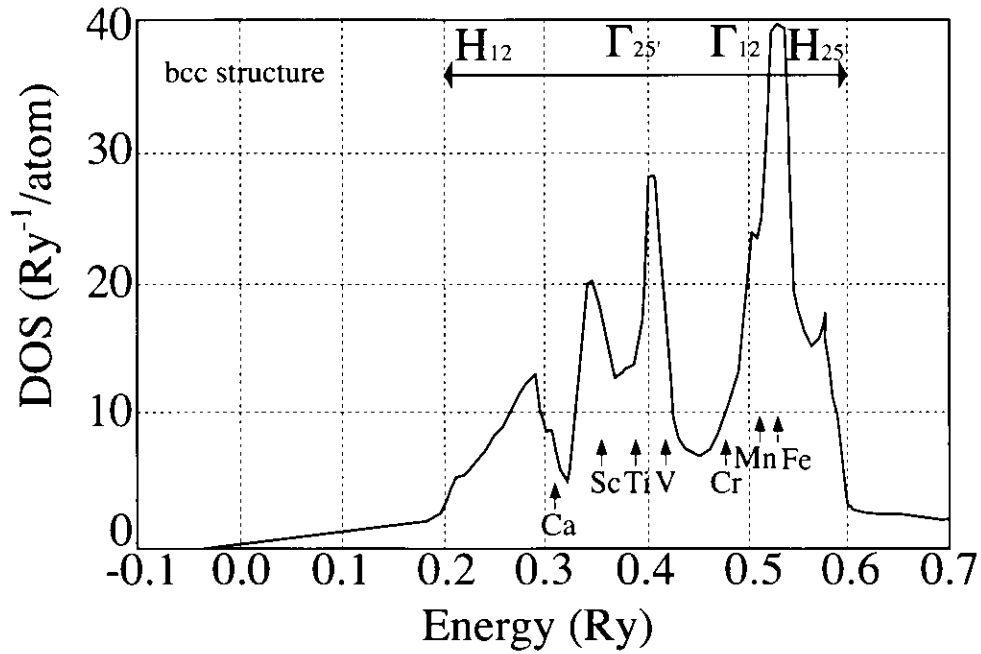


図 2.2: ↑印は常磁性状態におけるそれぞれの物質のフェルミエネルギー [17] (計算)

Cr のバルク磁性は、中性子線回折の実験 [18] からスピン密度波 (SDW) による反強磁性を実現しているのではないかと考えられている [19][20]。結晶構造は単純な bcc 構造で、その磁気構造は基本的には体心と体隅が逆を向いた反強磁性である。さらに Cr 原子の磁気モーメントの大きさは一定ではなく、空間的に正弦波状に変化し、

$$\mu(\mathbf{r}) = \mu_0 \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.8)$$

と表される。このようなスピンの空間的な配列を SDW という。Cr の SDW の波数ベクトル \mathbf{q} は [001] 方向を向き、その大きさは $|\mathbf{q}| \approx (1 - 1/22)(2\pi/a)$ となっているので、約 22 単位胞が 1 周期となるような変調を受けている。つまり、格子の周期とは一致しない周期のスピン構造を持つ状態である (in-commensurate)。0K で $|\mu_0| = 0.59\mu_B$ 、 μ_0 の方向は $T < 122\text{K}$ で \mathbf{q} と平行、 $122\text{K} < T < 312\text{K} = T_N$ で \mathbf{q} と垂直である [21] (図 2.3 と図 2.4)。

金属 Cr において反強磁性が実現しているのは、その独特のフェルミ面の形による (図 2.5)。常磁性 Cr のフェルミ面の最も重要な特徴は Γ 点のまわりの電子面と H 点のまわりのホール面である。この二つの形と大きさは非常に良く似ているが、実際にはホール面が少し大きい。 Γ -X-H の対称線 Δ は中点 X を中心に折り返されると、H 点は Γ 点に重なり、電子面とホール面は完全には重ならないけれども、二つの面は接近する。このような状況は一次元金属のパイエルス不安定性によく似ている。不安定性をもつ理由は、フェルミ面 (一次元だからフェルミ点) を波数 $Q = 2k_F$ だけ移動したときに元のフェルミ面と完全に重なるという事情によっている。二次元あるいは三次元的なフェルミ面でもその幾何学的な形状により、このような特徴をもつ場合がある。一般にフェルミ面をある波数ベクトル \mathbf{Q} だけ平行移動したときにもとのフェルミ面と重なる部分が多くあるときネスティン

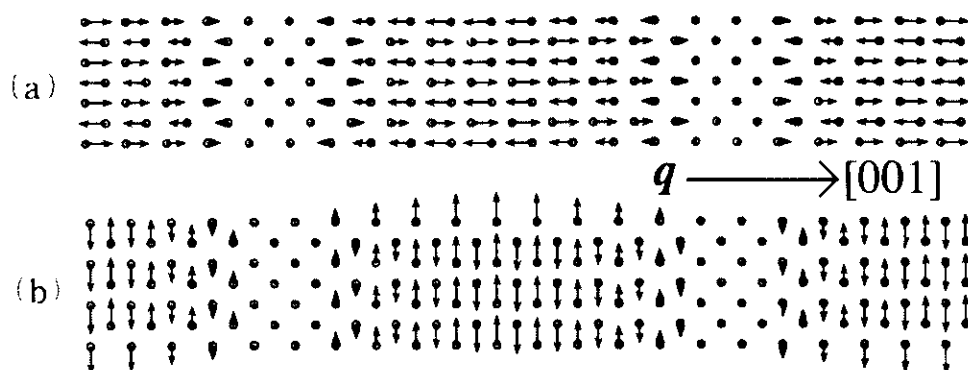


図 2.3: スピン密度波のモデル $\mu(\mathbf{r}) = \mu_0 \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$,
 (a) $\mu_0 \parallel \mathbf{q}$ ($T < 122\text{K}$), (b) $\mu_0 \perp \mathbf{q}$ ($122\text{K} < T < 312\text{K} = T_N$) [22]

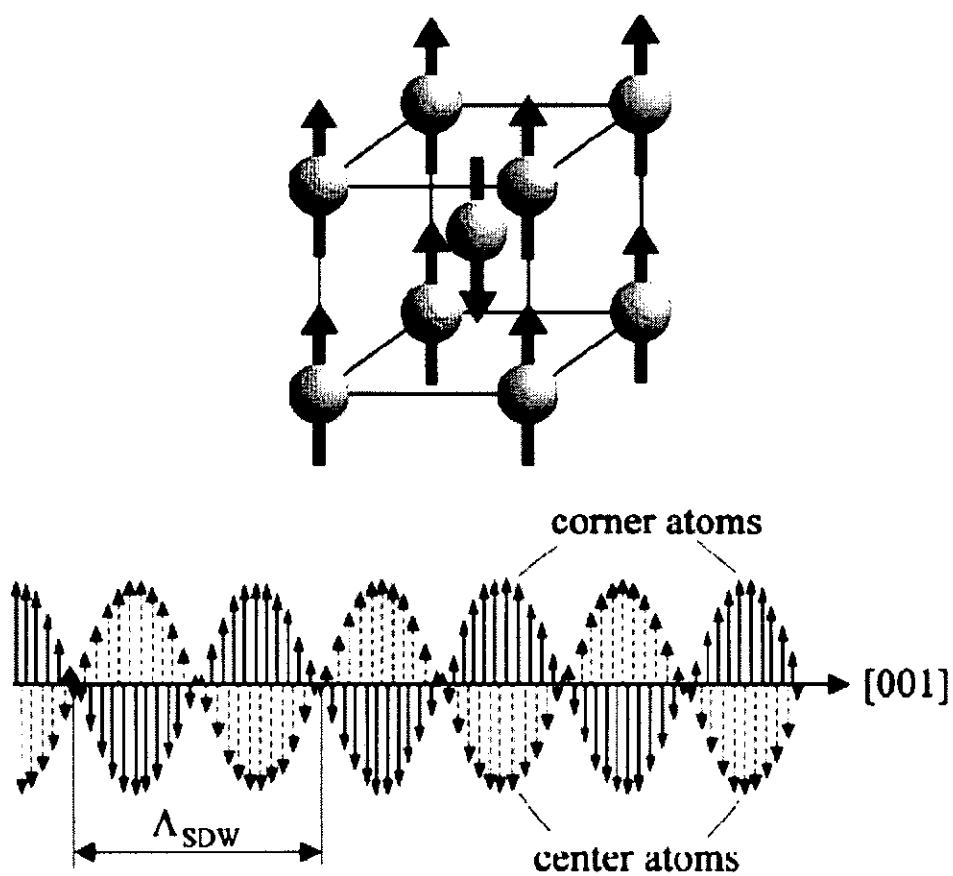


図 2.4: 図 2.3(b) 状態におけるスピン密度波のイメージ [23]

グ (nesting) が起きているという。ネステイングが起きている場合には、その波数ベクトル Q に対応する電子密度の空間的变化と格子歪みが生じる可能性がある。このようにして生じる電荷密度波 (CDW) はフェルミ面を小さくする。

Crにおいては伝導に寄与している d 電子が、SDW を形成することによってちょうどフェルミ面のところに広い範囲にわたってエネルギー・ギャップ ($\sim 120\text{meV}$ [24]) をつくり、自分自身のエネルギーを下げているためと解釈されている。

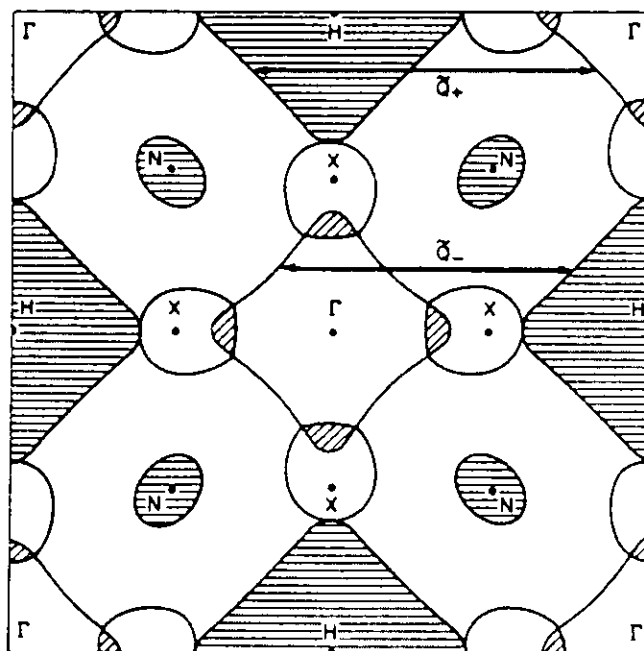


図 2.5: 常磁性 Cr のフェルミ面の一断面 [25]。 Q_{\pm} が SDW 波数ベクトル q にあたる。

2.3 表面準位

2.3.1 原子構造

完全結晶をある平面で切断したとする。その際現れる切断面を理想表面 (ideal surface) と呼び、元の完全結晶をバルク (bulk) と呼ぶ。表面から十分離れた結晶内部はバルクの性質をもっていると考えられる。しかし、実際の表面は理想表面と異なり、切断による表面原子の結合エネルギーの損失をなるべく小さくするために、原子位置の移動が起こる。理想表面の原子配列は二次元的周期性をもっているが、実際の表面では、このような原子位置の移動のために、二次元的周期性が失われる場合と保たれる場合がある。二次元周期性が保たれる場合は、さらに理想表面における二次元対称性 (二次元空間群) が変わらない場合と変わる場合とに分けられる。前者は原子変位が垂直の場合で、表面緩和 (surface relaxation) とかランプリング (rumpling) またはバックリング (buckling) とか呼ばれる。対称性が変わる場合の原子変位は表面再構成 (surface reconstruction) と呼ばれる。

また表面に異種原子または分子が吸着した吸着表面の変位についても同様な分類ができる。吸着表面のとり構造は、吸着子間の相互作用と、吸着子と下地原子の間の相互作用の競合によって決まる。

2.3.2 電子状態

表面には、結晶内部とは異なった電子状態が現れる。これは結晶内部の電子状態が表面で散乱されたり、表面に束縛されるからである。表面の電子状態の特徴は、表面における局在性というものに集約される。まず配位数の減少によるバンド幅の減少が考えられる。遷移金属の場合、 s - d 混成の減少によって d バンド幅が減少する。また周期的境界条件の変化やボンドの切断によって形成される表面準位は、二次元性をもつ。したがって表面垂直方向の分散が非常に小さい。このことは表面の波数 k に依存しない局所状態密度において、非常に高い状態密度を形成することを意味する。

表面の電子状態は表面の原子構造とも密接に関係している。例えば周期律表の Cr が属する VI 族の Mo、W の (001) 表面では、フェルミ準位に高い状態密度が d 電子によって形成される。占有された最高エネルギー準位であるフェルミ準位にある電子状態はそのエネルギーを出来るだけ低くしようとする。したがってフェルミ準位の高い状態密度はエネルギー的に不安定な状態である。この不安定性を解消する効果の一つが、先に示したストナー条件である。Mo、W(001) 表面の場合は、 $p(1\times 1)$ から $c(2\times 2)$ 構造への表面再構成によって、不安定性を解消していると考えられている。それに対して Cr(001) 表面の場合は、表面の磁性の発現によってフェルミ準位の不安定性を解消していると考えられている。

2.4 Cr(001) 表面の磁性

Cr(001) 表面において強磁性が発現することは理論的に提起されてきた。まず、反強磁性であることを前提に、Teraoka ら [26] は表面における隣接原子数の減少がフェルミエネルギー近傍に高い状態密度を実現することを指摘し、表面に形成される反強磁性のネール温度はバルクより高温であることを示した。また表面の強磁性の可能性を議論した Allan[27] は Tight-binding model を用いて、表面におけるフェルミエネルギー近傍の状態密度が大きいことを指摘し、ストナー条件を満たすような表面の強磁性発現の可能性を示した。この指摘をもとに Grempel[28] はスピン揺らぎの理論から表面の強磁性の T_c が 900K であることを示した。また磁化の温度による変化は、ネール温度付近を最大値としてキュリー温度まで減少する傾向をもつことが示された (図 2.6)。

その後、より精密に Fu ら [8] による FLAPW バンド計算が行われた。FLAPW バンド計算は現在において最も信頼性の高いバンド計算であり、表面という境界領域や金属に有効である。図 2.7 は常磁性状態におけるバルクと表面の状態密度を示す。フェルミ準位近傍の状態密度はバルクに比べて、表面第一層において高く、その電子状態は $3d$ 電子によって実現されている。この結果は、Cr(001) 表面の強磁性が強磁性体である Fe、Co、Ni と同様に、 $3d$ 電子によるストナーモデルによって支持されることを示している。

また最近では LSDA FLAPW バンド計算による問題点 [29] を改善した GGA 計算 [30] が

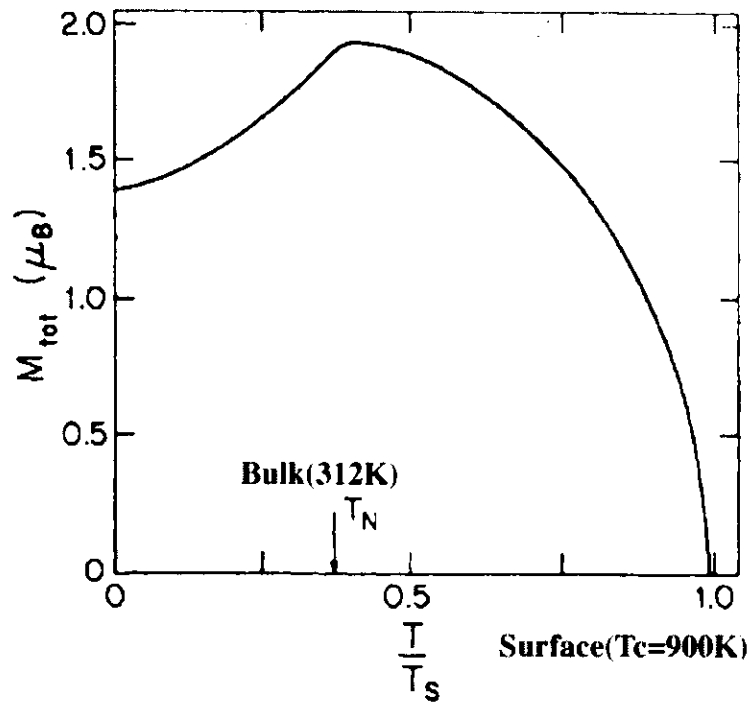


図 2.6: スピン揺らぎ理論による表面の強磁性の磁化の温度依存性 [28]

	paramagnetism	ferromagnetism
moment	-	$2.4\mu_B$
interlayer relaxation	-13.2%	-7.2%

表 2.1: 常磁性と強磁性状態における格子定数 ($a=2.88\text{\AA}$) に対する表面第一層と第二層の層間距離の変化 (計算値) [9]

開発されており、Cr(001) 表面の電子状態や磁気モーメント、表面リラクゼーション効果が再評価されている [9][34]。Eichler ら [9] と Bihlmayer ら [34] による GGA 計算はいずれも、これまでに評価されている表面の磁気モーメントと大きな差異がなかったことを示している。その一方で、LSDA ではこれまで考慮されていなかった表面のリラクゼーション効果がかなり良い精度で評価できるようになったことで、Magnetic Volume Effect についての詳しい検証が行われている。Eichler ら [9] は Cr(001) 表面について、常磁性状態より強磁性状態において層間距離が大きくなることを指摘している。また Bihlmayer ら [34] によると LSDA より GGA の方が、バルクの格子定数を正確に評価していることを指摘したが、層間距離は LSDA より GGA の方が小さくなっていることを示している。これは層間距離が若干小さくなったものの、表面の磁気モーメントが大きく減少することはないということである。したがって表面のリラクゼーション効果を考慮しても、表面の電子状態の局在性は依然強いと考えられている。

これまでに理論的に求められた磁気モーメントの値を年代順にそれぞれ表 2.2 に示す。

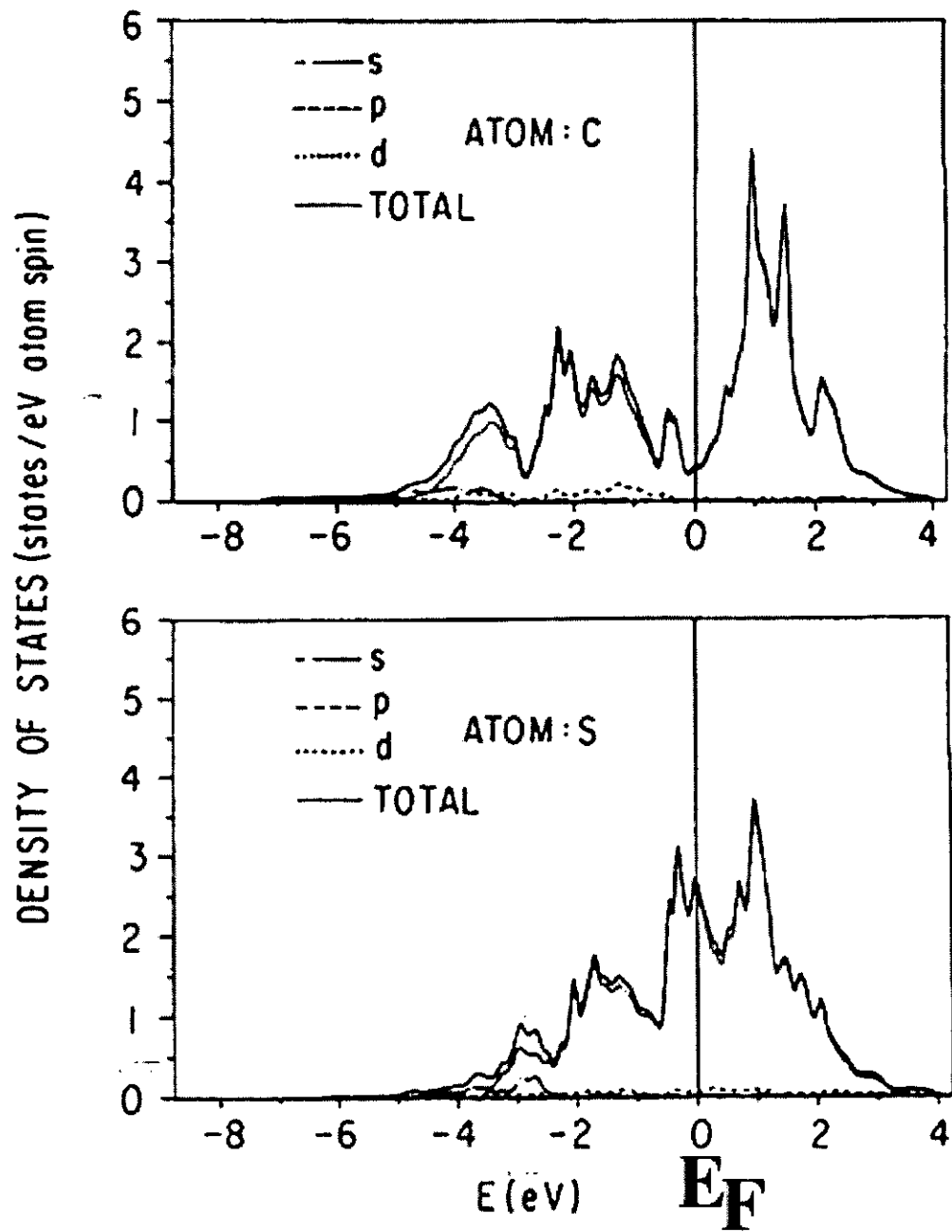


図 2.7: FLAPW 計算によるバルクの状態密度（上図）と表面の状態密度（下図） [8]

Reference	magnetic moment (μ_B)						method
	S	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	
Allan[27]	2.8						TB
Gempel[28]	2.6						TB
Hirashita <i>et al.</i> [31]	2.57	-0.96	0.64				TB
Victoria <i>et al.</i> [32]	3.00	-1.56	1.00	-0.93	-0.86	0.85	TB
Hasegawa <i>et al.</i> [33]	2.2	-1.22	0.95	-0.72	0.73	-0.68	TB
Fu <i>et al.</i> [8]	2.49	-1.29	0.89				FLAPW
Ostroukhov <i>et al.</i> [7]	2.8	-1.36	0.96				FLAPW
Eichler <i>et al.</i> [9]	2.4	-1.3	1.1	-1.0			GGA
Bihlmayer <i>et al.</i> [34]	2.6						GGA

表 2.2: Cr(001) 表面(S) 以下の各層における磁気モーメント (計算値)。計算方法については以下の略で記した。TB:Tight-Binding, FLAPW:Full potential Linearized-Augmented-Plane-Wave, GGA:Generalized-Gradient Approximation

このような多くの理論的研究が、Cr(001) 表面が強磁性となる可能性を示しているのに対して、その実験的証拠を明確に示した実験は未だない。また数々の実験手法による検証においても、その結果には全く一貫性がない。

過去に行われたCr(001) 表面の磁性に関する実験的な検証結果を表 2.3 に示す。表 2.3 は年代順に並べられており、実験手法と代表的な表面評価法による評価を記載した。AES とはオージェ電子分光 (Auger Electron Spectroscopy) のことであり、LEED とは低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction) のことである。表 2.3 から明らかのように、実験結果は互いに矛盾する。このことは、Cr(001) 表面の清浄化が困難であることが関係している。表面評価が明確にされていない状況において、異なった条件の試料を用いて得られた実験結果が互いに矛盾することは起こりうる。特に、表面を扱う実験では表面の清浄さがその物性を決定してしまうのである。これまでに得られた実験結果を比べてみると、Klebanoff ら [37] の実験で得た表面が最も清浄表面と定義するのに、ふさわしい条件を満たしている。Klebanoff らの試料は表面不純物の評価において、AES の検出限度以下の不純物濃度であり、その上で清浄表面の LEED パターンである $p(1 \times 1)$ を得ている。また、合わせて光電子分光スペクトルによる清浄表面の検証を行い、不純物ピークの特定制及び除去に成功している。彼らの角度分解光電子分光で得られた表面準位 1 と 2 は、強磁性が実現された Tight-binding 計算と比較してスピン偏極した状態に対応しており、表面は強磁性状態であることを結論づけている (図 2.8)。このような結果はスピン分解しない実験から導き出されたものであるが、Cr(001) 表面が強磁性であることを唯一結論づけた実験として認識されている。その反面、表面準位についての対称性や分散構造の詳細について調べられていない。

また Rau ら [35] の実験から清浄表面の特徴を記するならば、極微量の不純物 (0.02ML) の残留は LEED パターンを $c(2 \times 2)$ にしていると言うことができる。

表面の強磁性を指摘する理論的研究において、Cr(001) 理想表面内の磁気モーメントは

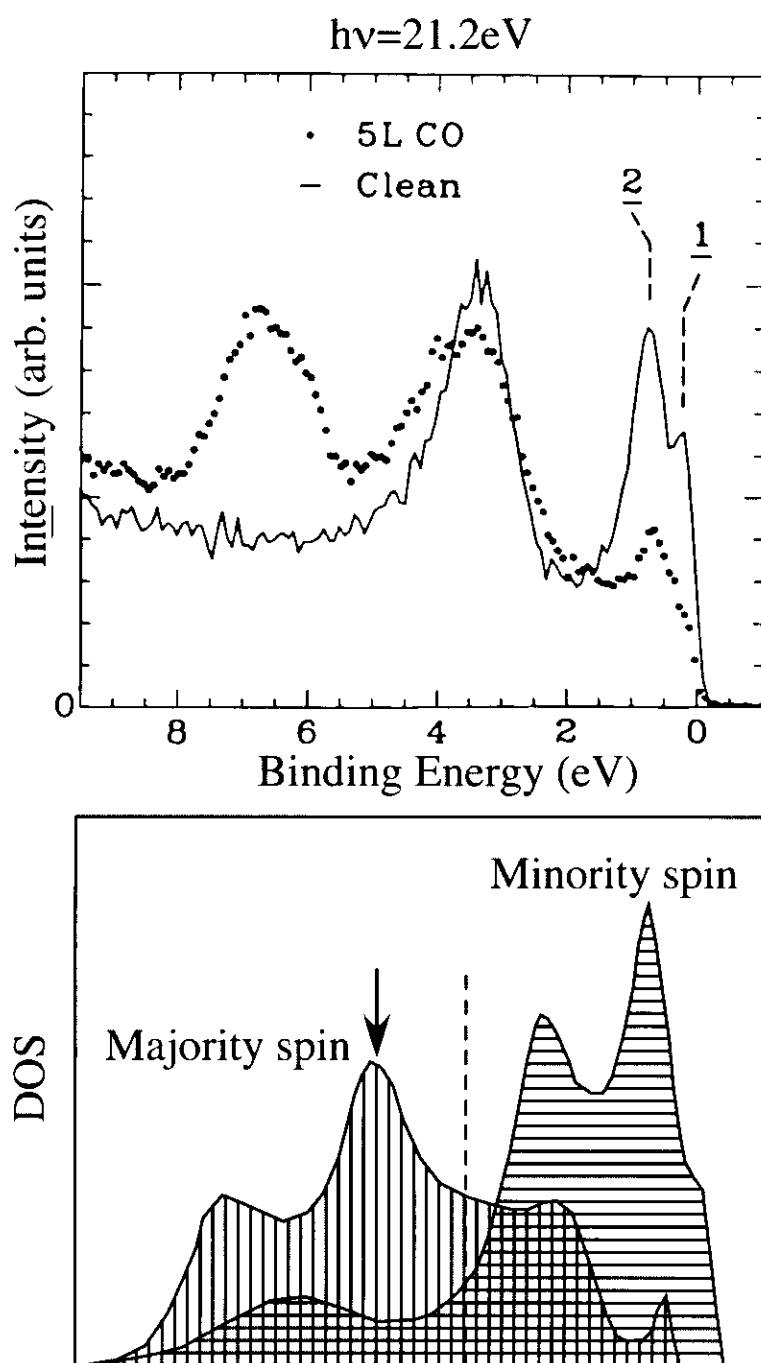


図 2.8: Klebanoff ら [37] による角度分解光電子分光の実験結果（上図）と Tight-binding 計算（下図）の関係

Experimental results			
Techniques	AES	LEED	Magnetic properties
Electron Capture Spectroscopy[35]	0.02ML(C,O)	$c(2\times 2)$	Polarization(P)=-18%
Spin-polarized Photoemission in Secondary Electron[36]	<1ML(N)	×	P~0%
Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy[37]	clear	$p(1\times 1)$	ferromagnetism
Spin-polarized low-energy Electron Diffraction[38]	<1.5%(O)	×	P~0%
Spin-polarized Tunnelling Microscopy[39]	a slight amount of (O,N) by XPS	$p(1\times 1)$	topological antiferromagnetism
Scanning Tunneling Spectroscopy[40]	×	×	ferromagnetism $1.75\mu_B$
Spin-polarized Tunneling Microscopy[41]	a slight amount of (C)	×	topological antiferromagnetism

表 2.3: Cr(001) 表面の磁性に関する実験的検証結果 (×:評価なし、C:炭素、O:酸素、N:窒素)

強磁性的な配列であり、表面以下での層間は反強磁性的な結合となる。しかし、表面内の磁気モーメントの強磁性的な配列はエネルギー的に安定であるのか、という点について Blügel ら [42] は反強磁性的な磁気構造モデルを用いた Total Energy 計算を行っている。Blügel ら [42] は図 2.9 に示すように、表面に必ず存在するステップ間の反強磁性的な配列 (topological antiferromagnetism) が表面内で反強磁性的な磁気構造よりもエネルギー的に安定であることを示した。表 2.3 中の Wiesendanger ら [39][41] のグループは Scanning Tunneling Microscopy (STM) の探針に強磁性体を用いた Spin-polarized STM による検証を行っている。その結果は、反強磁性的な階段状の構造をもつ Blügel らのモデルでよく説明できるものであった (図 2.10)。しかし、STM は数原子単位の範囲を検証の範囲としており、長距離的な磁気秩序 (マクロな磁性) にまで言及することはできない。ここで言う長距離秩序というのは、例えば磁区が無視できる領域での磁気秩序ということである。磁区が形成される領域というのは、物質によって様々であるが、バルクハウゼン効果 (Barkhausen effect[43]) を用いて調べることができる。STM の場合、プローブ範囲は原子オーダーであり、磁区の有無は無視できない。また実験における磁化は探針に対して行われており、試料は磁化されてはいない。

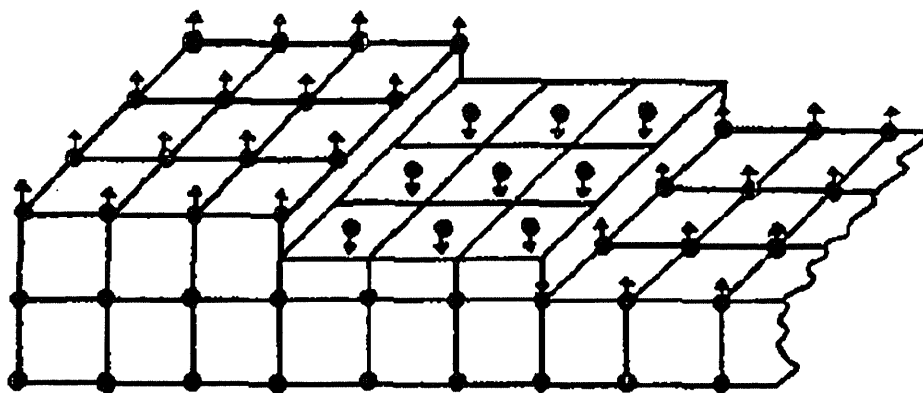


図 2.9: Blügel ら [42] により予想された Cr(001) 表面磁気構造モデル (Topological Antiferromagnetism)

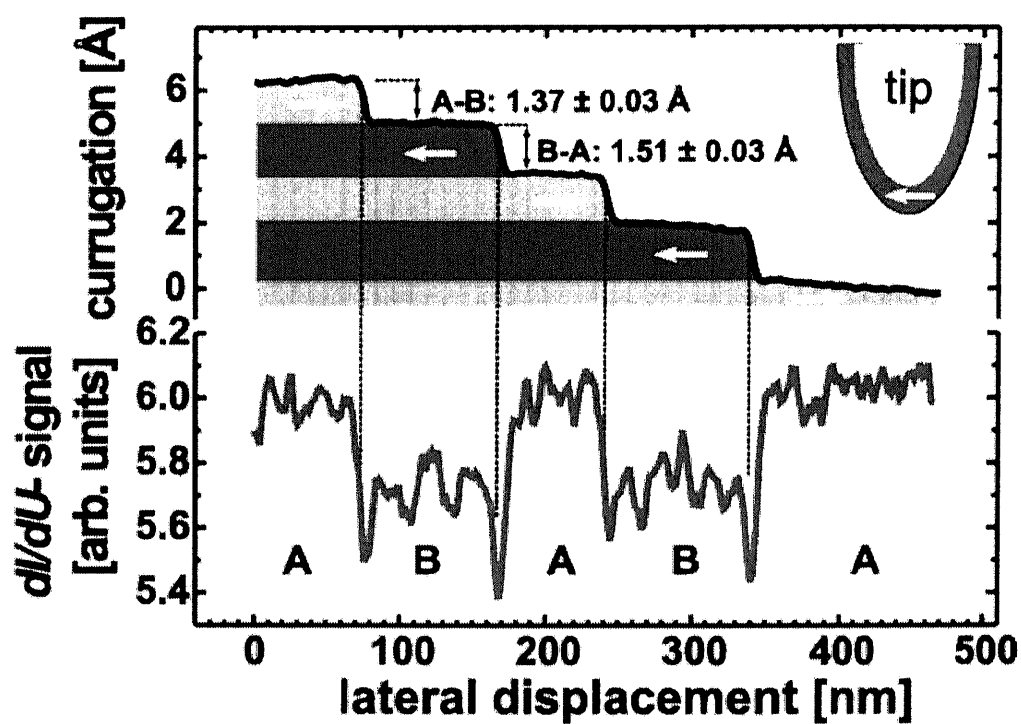


図 2.10: Kleiber ら [41] の Spin-STM 実験により得られた Topological Antiferromagnetism 構造

2.5 O/Cr(001)の磁性

Eichler ら [9] は、Cr(001) 表面上に C, N, O が 1ML 吸着した系について、バンド計算による磁気モーメントの値を報告している。それによると、O/Cr(001) における Cr の磁気モーメントは $C < N < O$ という傾向をもっており、特に O/Cr(001) では Cr(001) 表面よりも大きな磁気モーメントをもつことが指摘されている。O/Cr(001) における磁気モーメントの増大を解釈するために、最も簡単なモデルである Cr と O のダイマー (dimer) を考える。図 2.11 に考えられる $p-d$ 混成軌道を示す。エネルギーの近い軌道をまとめることで、図 2.12 に示す結合 (bonding) と反結合軌道 (anti-bonding) に分けることができる。また $O2s$ と $Cr4s$ はそれぞれ bonding と anti-bonding の準位に、non-bonding($3d$) は anti-bonding に含めることにする。混成準位を占有する電子数は、 $O2s^2p^4$ と $Cr3d^54s^1$ から合計 12 個である。bonding は完全に占有状態となるとして、anti-bonding にフント則を適用する。実現される状態の磁気モーメントは Cr-O で $4\mu_B$ となる。C, N の場合はそれぞれ、Cr-N で $3\mu_B$ 、Cr-C で $2\mu_B$ となる。Cr と各原子の dimer における磁気モーメントの傾向は、Eichler らの理論計算 [9] で指摘される磁気モーメントの傾向を良く説明できる。そこで Eichler ら [9] は $X(C,N,O):1ML/Cr(001)$ 系の第一原理のバンド計算結果から得られた磁気モーメントを、Cr-X dimer モデルによって定性的に解釈している。

実験的には第 2.4 章の表 2.3 中の Meier ら [36] の実験において、表面に酸素を吸着させた場合のスピン偏極度の変化が調べられている。Meier ら [36] の実験では、図 2.13 に示すように酸素濃度の増大にともなう、スピン偏極度の増大が示された。この実験においては試料表面に窒素が 1ML 残留していたために、Cr(001) 表面の状態を議論することはできないが、酸素吸着が強磁性発現を促す働きをしているのではないかと考えられる。このことは、Eichler ら [9] のバンド計算とも矛盾しない (表 1.2 参照)。この Eichler ら [9] の計算によると窒素及び酸素の吸着表面における Total Energy 計算では、O/Cr(001) の方がエネルギーが低く安定である。したがって Meier らの結果は表面の窒素不純物が酸素により置換された場合の偏極度を測定しているのではないかと考えられる。

3d-2p hybridization

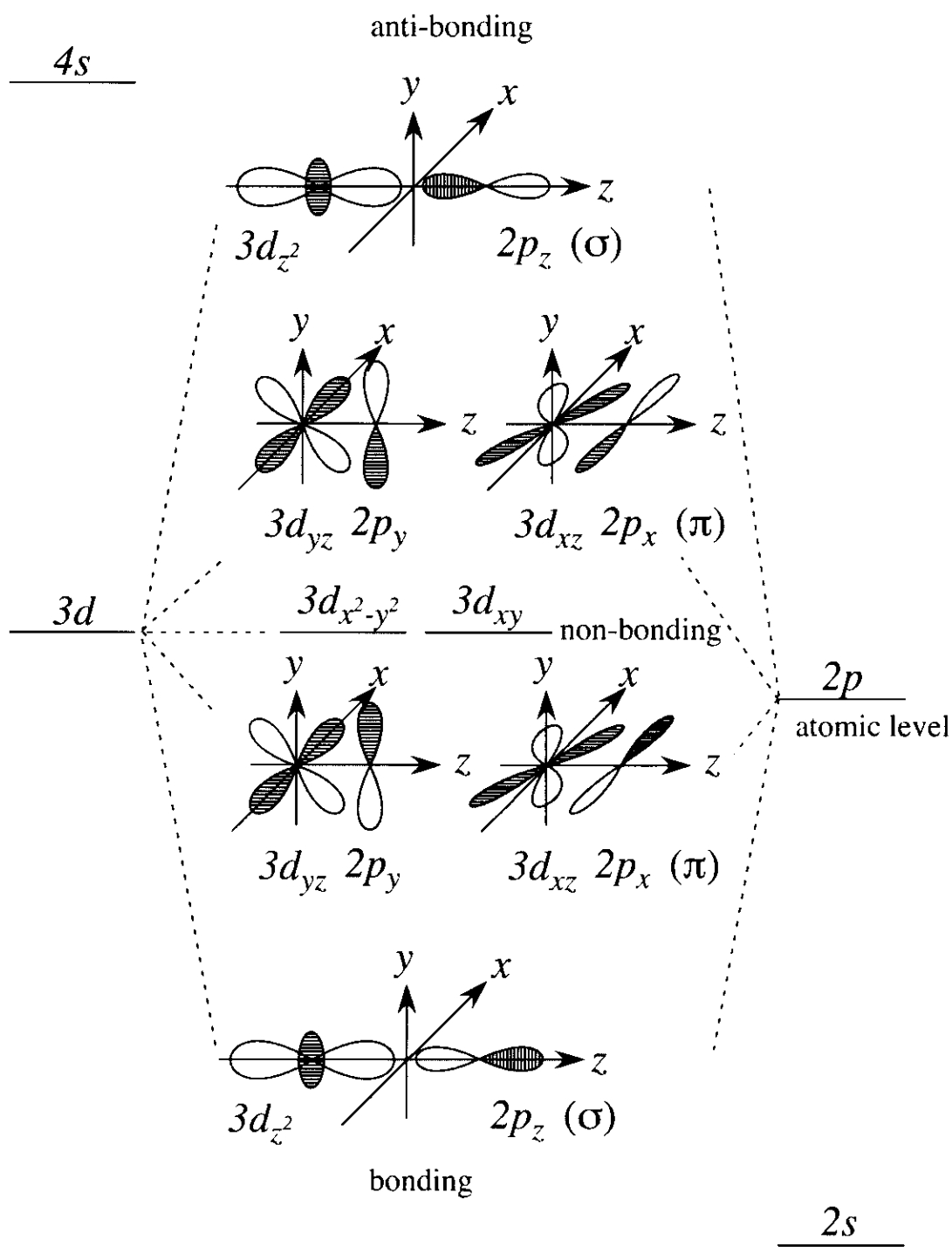


图 2.11: 2p-3d 混成轨道 [44]

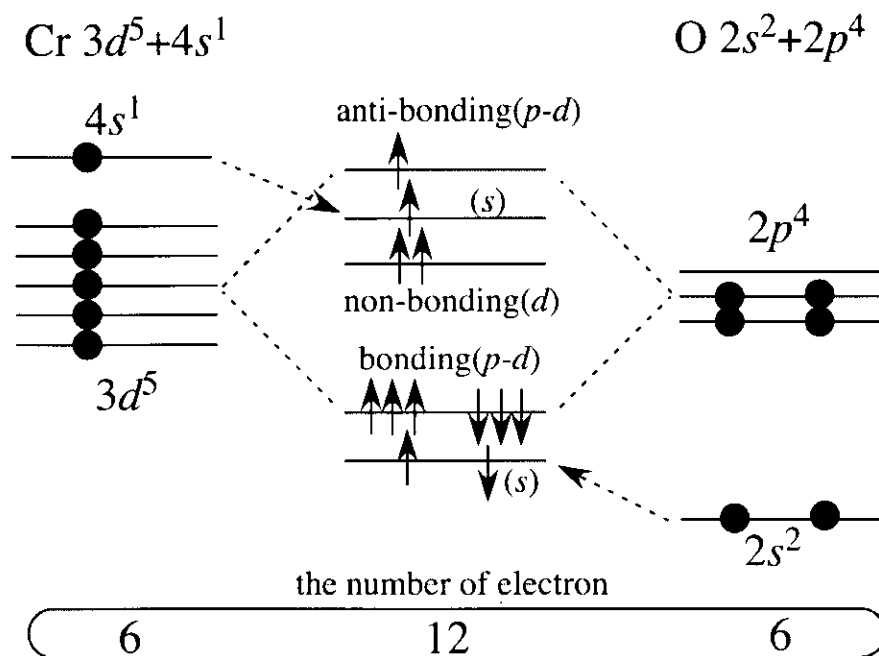


図 2.12: Cr-O ダイマーにおける Cr3d-O2p 混成軌道の占有 [9]

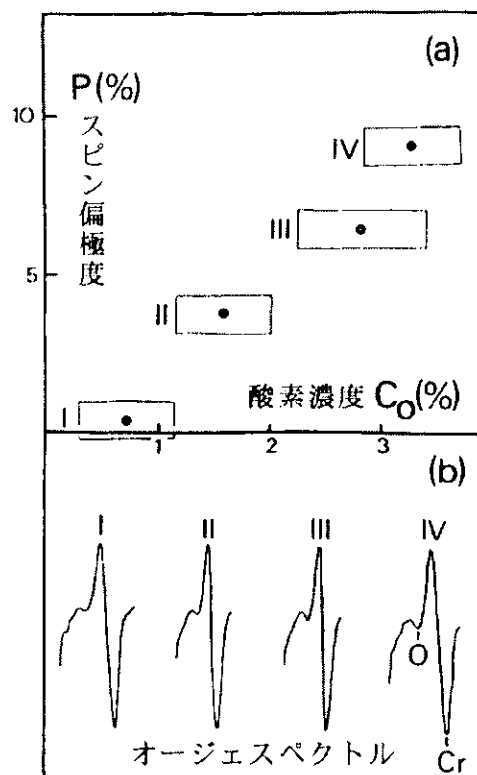


図 2.13: Meier ら [36] による二次電子のスピ分解光電子分光の実験結果 (T~230K)

2.6 実験目的

以上のように Cr(001) 表面の理論的研究によると、Cr(001) 表面の強磁性は、フェルミ準位に高い状態密度を形成する表面の電子状態によって定性的には説明できることが分かる。しかし実験的には、明確に表面評価された Cr(001) 表面における、強磁性発現に寄与する表面の電子状態についての詳細な報告及び価電子帯のスピン偏極度についての報告がなく、その磁性は未だ明確にされていない。また O/Cr(001) における磁気モーメントの増大は、理論及び実験的にその存在を示唆する結果が得られているが、吸着による界面の電子状態を詳細に明らかにした報告はない。そこで本研究では Cr(001) 表面の磁性の解明のために、以下の項目について実験的検証を行う。以下に検証する項目を示す。

- (1) AES、LEED、仕事関数、光電子スペクトルにより Cr(001) 表面及び O/Cr(001) のキャラクターを明確に規定する。Cr(001) 表面の清浄化の困難さから生じる問題を除去するため、AES による不純物とその量の決定、LEED パターン及び仕事関数の変化による表面原子構造の特定、酸素吸着構造及び吸着量の変化による光電子スペクトルの変化から表面を評価する。
- (2) スピン分解しない角度分解光電子分光により Cr(001) 表面及び O/Cr(001) における表面準位及び界面準位を特定し、そのバンド構造と電子軌道対称性を明確にする。バンドの分散幅は電子状態の局在性を計る目安となる。また強磁性が実現しているとすれば、対称性が同じでスピンが異なる交換分裂した準位が確認できることから、その電子軌道対称性を測定することは重要である。最終的には対称性を考慮した表面のバンド計算との比較を行い、表面の磁性を評価する。
- (3) スピン分解光電子分光により価電子帯のスピン偏極度を測定し、表面における強磁性の存在を検証する。表面に起因する電子のスピン状態を調べることで、表面のマクロな磁性を評価する。

このような三つの実験的過程によって、Cr(001) 表面及び O/Cr(001) の電子状態を探り、その磁性を明らかにする。

第3章 実験原理とその手法

3.1 光電子分光

光電子分光は、物質に光を照射することによって物質中の電子が放出されるという現象（外部光電効果）を利用して物質内電子のエネルギー状態を直接調べる分光手段である。単色光の照射により放出される光電子の運動エネルギー分布を光電子スペクトルという。物質中の電子のエネルギー準位は内殻準位と価電子帯の二つに大別される。物性を直接的に決定するのは価電子であるが、内殻準位からも物性の情報を引き出すことができる。これは内殻準位が価電子状態または結合状態によってエネルギー位置を変えたり、終状態効果によるエネルギー分裂を起こすからである。

光電子分光では、入射光のエネルギー領域によって大きく二つに分けて利用される。光のエネルギーが1keV以上のX線を励起光として用いる光電子分光をX線光電子分光(XPS)、数100eV以下の紫外光の場合を紫外光電子分光(UPS)と呼ぶ。内殻準位の情報を探るにはXPSが用いられ、価電子帯のバンド構造を決定するにはUPSが用いられる。以下には価電子帯の光電子スペクトルについての理論的な解釈を述べる。

3.1.1 光電子スペクトル

物質中の電子の間には、ポテンシャル e^2/r (r は電子間の距離、 $-e$ は電子の電荷) のクーロン反発が働いている。ここで、それぞれの電子は他の電子から受けるポテンシャルエネルギーを平均した場（平均場）の中を運動しているものとする。この近似を、平均場近似、一電子近似、独立粒子近似と呼ぶ。この近似での系の基底状態は、一電子準位（平均場中を運動する一個の電子のエネルギー準位）の集合に、フェルミ統計に従ってエネルギーの低いものから順番にフェルミ準位まで電子をつめていったものである。固体物性で重要な概念となっているバンド理論は、この一電子近似に基づいている。バンド理論において、各電子は波数ベクトル k で指定されエネルギー $E(k)$ をもつ平面波的な一電子状態（ブロッホ状態） ϕ_k を占有する。ブロッホ状態は連続したエネルギー固有値をもち、エネルギーバンド (Energy Band) を形成する。電子がエネルギーバンドを E_F まで占有した状態が系の基底状態である。つまり、基底状態 Ψ_g は N 行 $\times N$ 列のスレーター行列式、

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k1}(\tau_1) & \phi_{k2}(\tau_1) & \dots & \phi_{kN}(\tau_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{k1}(\tau_N) & \phi_{k2}(\tau_N) & \dots & \phi_{kN}(\tau_N) \end{vmatrix} \quad (3.1)$$

によって与えられる。ここで、 N は結晶中の全電子数、 τ_i は電子 i の空間座標 (r_i) およびスピン座標 (s_i) をひとまとめにした記号、 k_j は j 番目のブロッホ状態である。電子状態

が「一個のスレーター行列式に表せる」ということは、それぞれの電子は他の電子の運動と（平均場を通じた相互作用を除いて）互いに無関係に動き回っていることで、「電子相関がない」ことを波動関数で表現したものである。

一電子近似において、光電子放出は一個のプロットホ電子 ϕ_{k_j} が光を吸収して真空準位より上の状態 ϕ'_{k_j} に遷移し、固体表面から真空中に放出されることである。あとに残された $N - 1$ 個の電子は基底状態からプロットホ電子 k_j が欠けた状態で、 $(N - 1)$ 行 $\times (N - 1)$ 列のスレーター行列式で表される。

以上で述べたように独立粒子近似が成り立ち、一電子状態はエネルギーバンド $\epsilon(k)$ で記述できると仮定する。図 3.1 は物質内の電子が光によって励起される様子を示している。横軸に状態密度、縦軸にフェルミ準位をエネルギー原点として下方向に対して結合エネルギー E_B をとる。ある E_B の価電子は光のエネルギー $\hbar\omega$ によって真空準位上の運動エネルギー E_K をもつ状態に励起される。

エネルギー保存則により光のエネルギー $\hbar\omega$ は結合エネルギー E_B と仕事関数 ϕ と運動エネルギー E_K を足したものに等しくなる。したがって励起された光電子の運動エネルギー分布は物質内の電子の状態密度を反映したものになる。ここで ϕ は測定試料の仕事関数である。

$$E_K = \hbar\omega - \phi - E_B \quad (3.2)$$

光電子励起の確率は、占有状態から非占有状態への光学的遷移確率であり、電子双極子モーメントの行列要素の自乗に比例する。遷移確率を一定、非占有状態の状態密度を一定とみなせば、光電子スペクトルは占有状態の状態密度を与える。しかし一般に、遷移確率は占有状態の波動関数の性格によってかなり異なっている [47]。つまり、光電子放出の確率によって状態密度が変調されたものが光電子スペクトルとなる。

3.1.2 角度分解光電子分光

角度分解光電子分光は単結晶試料を測定対象として光を当てたときに放出される光電子を極角 Θ 、方位角 Φ で指定される微小立体角に限定して光電子を測定する (図 3.2)。これにより実空間における光電子のエネルギーと放出角度の関係を逆格子空間におけるエネルギー $\epsilon(k)$ と k の関係に変換してバンド構造を求めることができる。この光電子スペクトルはある特定の k 値に対する状態密度を反映した k 分解光電子スペクトルである。

光電子放出は現象論的には (1) 励起 (2) 表面への移動 (3) 表面脱出の三段階を独立した過程（三段階モデル）として記述することができる (図 3.3)。以下では、光電子放出を現象を理解するのに容易な三段階モデルに基づいて扱い、光電子スペクトルの角度分解測定から物質のバンド構造を決定する方法を説明する。電子相関が弱く、バンド理論がよい近似で成り立つとする。

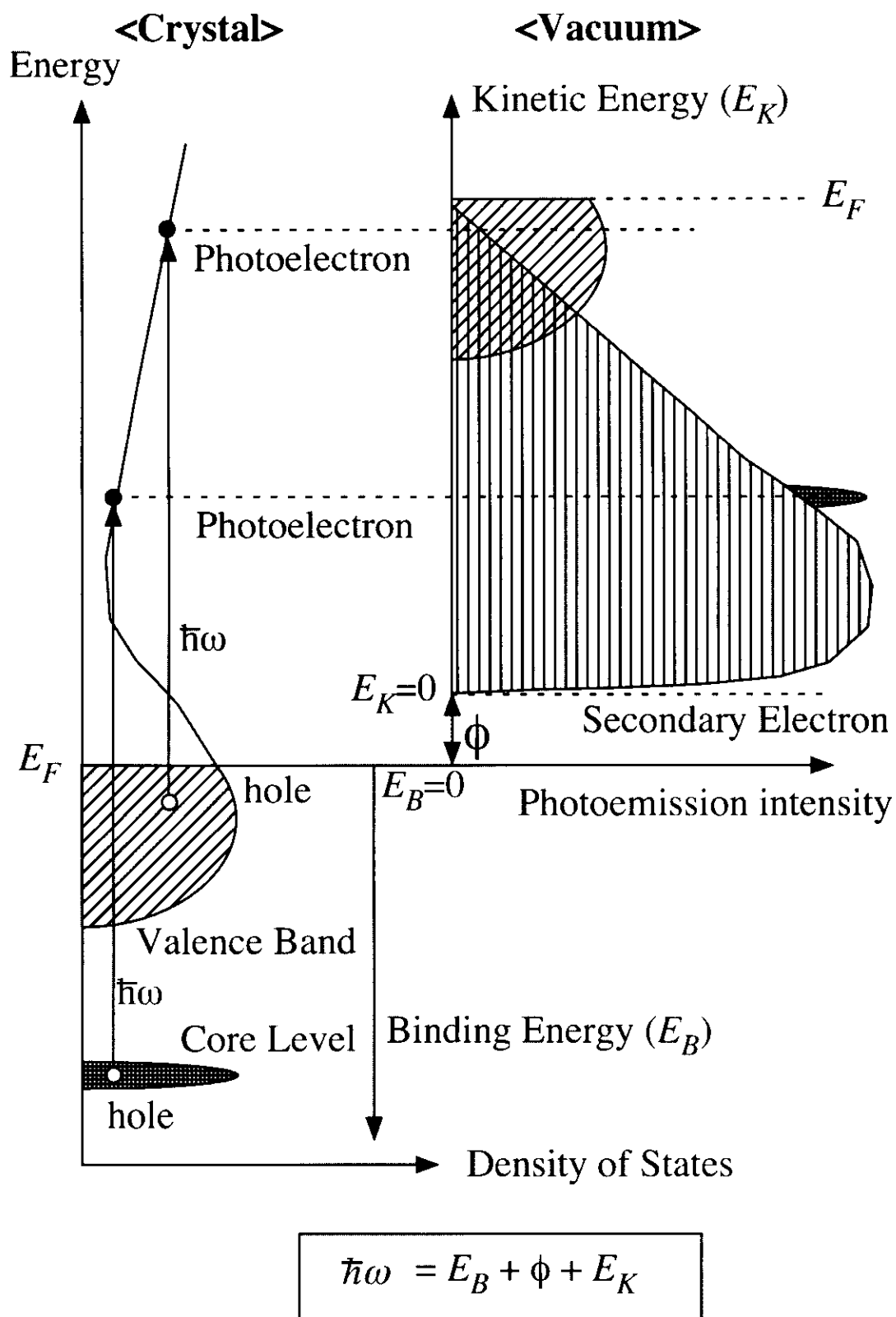


图 3.1: 光電子励起

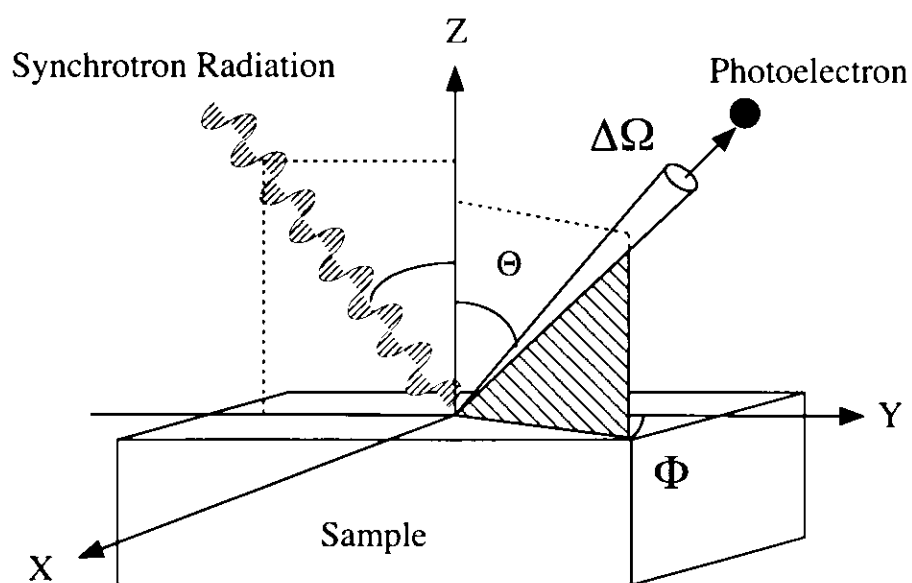


図 3.2: 角度分解光電子分光配置

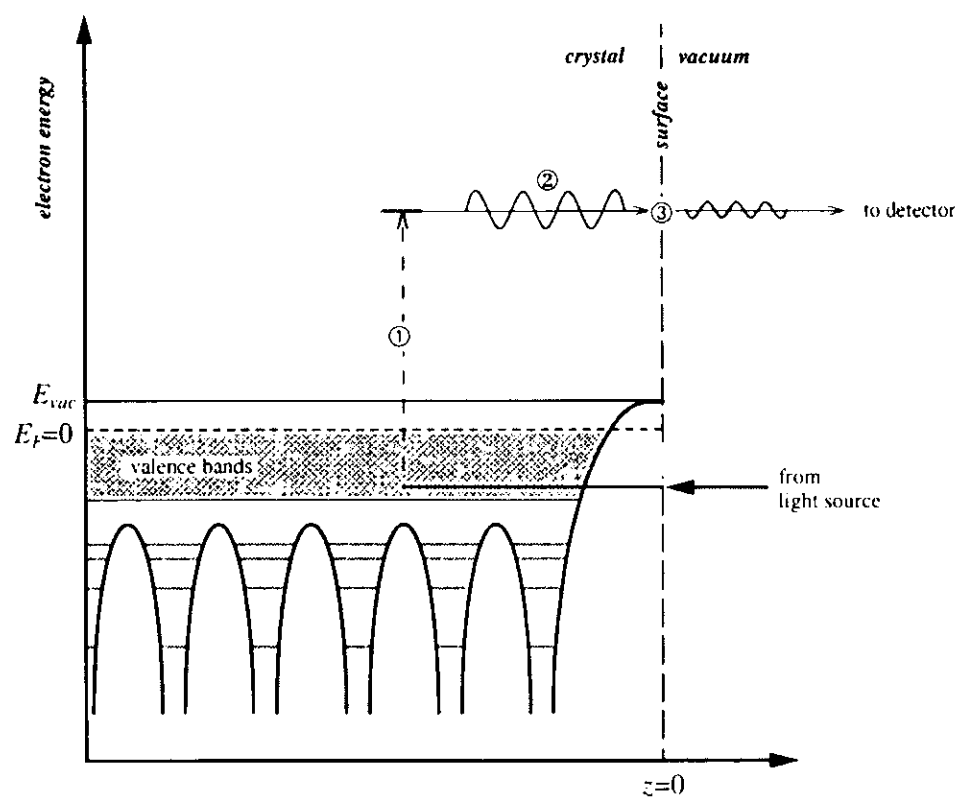


図 3.3: 三段階モデル

三段階モデル

三段階モデルの一段階目の過程は、光吸収による物質内電子の励起過程である。物質内電子の始状態 $|i, k_i\rangle$ (エネルギー E_i) と励起後の終状態 $|f, k_f\rangle$ (エネルギー E_f) を考え、入射光による相互作用を摂動で扱う。ここでは、電子相関が重要でなく独立粒子近似が成り立つ系を前提とする。したがって始状態と終状態は、それぞれの励起前後の一電子波動関数で表すことができると考える。電磁場を含めた系のハミルトニアンは、入射光の電磁場のベクトルポテンシャルを \mathbf{A} 、スカラーポテンシャルを Φ とすると、電子の運動量演算子を $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}$ として

$$H = H_0 - \frac{c}{2me}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) - e\Phi + \frac{c^2}{2me^2}|\mathbf{A}|^2 \quad (3.3)$$

である。適当なゲージを選ぶと $\Phi = 0$ 、高次項 $|\mathbf{A}|^2$ を無視する。ここで $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A})$ を用いると、

$$H = H_0 - \frac{c}{2me}(2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + i\hbar\nabla \cdot \mathbf{A}) \quad (3.4)$$

$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$ は、横波であるから均一の媒質中では、 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ である。始状態から終状態への遷移確率は、

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, k_f | H | i, k_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.5)$$

であるから (Fermi の黄金則)、長波長近似 (紫外光では成立) を用いて \mathbf{A} の座標に依存しないとすれば、

$$P_{fi} \propto |\mathbf{A}_0 \langle f, k_f | \mathbf{p} | i, k_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.6)$$

という電気双極子遷移の形式になる。さらに、基底状態におけるハミルトニアン $H_0 = p^2/2m + V(\mathbf{r})$ と、 \mathbf{p}, \mathbf{r} との交換関係より、

$$\langle f, k_f | [\mathbf{p}, H_0] | i, k_i \rangle = (E_i - E_f) \langle f, k_f | \mathbf{p} | i, k_i \rangle \quad (3.7)$$

$$= -i\hbar \langle f, k_f | \nabla V(\mathbf{r}) | i, k_i \rangle \quad (3.8)$$

$$\langle f, k_f | [\mathbf{r}, H_0] | i, k_i \rangle = (E_i - E_f) \langle f, k_f | \mathbf{r} | i, k_i \rangle \quad (3.9)$$

$$= \frac{i\hbar}{m} \langle f, k_f | \mathbf{p} | i, k_i \rangle \quad (3.10)$$

であるから、 $\hbar\omega = E_f - E_i$ に注意すると、次の関係が導ける。

$$\langle f, k_f | \mathbf{p} | i, k_i \rangle = im\omega \langle f, k_f | \mathbf{r} | i, k_i \rangle = \frac{i}{\omega} \langle f, k_f | \nabla V(\mathbf{r}) | i, k_i \rangle \quad (3.11)$$

よって遷移確率はそれぞれの行列要素に対して、次のように表せる。

$$P_{fi} \propto |\mathbf{A}_0 \langle f, k_f | \mathbf{p} | i, k_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.12)$$

$$\propto |\mathbf{A}_0 \langle f, k_f | \mathbf{r} | i, k_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.13)$$

$$\propto |\mathbf{A}_0 \langle f, k_f | \nabla V(\mathbf{r}) | i, k_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.14)$$

ここで、対象にする価電子帯の電子状態が、周期的な結晶ポテンシャル中におけるブロッホ状態であると考え、同時に終状態もブロッホ状態であると仮定する。このとき、結晶ポテンシャルと始状態と終状態は、逆格子ベクトルを \mathbf{G} として次のように表せる。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.15)$$

$$\phi_{k_i} = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) u_{k_i}(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

$$\phi_{k_f} = \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) u_{k_f}(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

以上を式 3.14 に代入すると、

$$P_{fi} \propto \left| \sum_{\mathbf{G}} \langle u_{k_f}(\mathbf{r}) | A_0 \cdot i\mathbf{G} V_{\mathbf{G}} \cdot \exp\{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} | u_{k_i}(\mathbf{r}) \rangle \right|^2 \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.18)$$

$$\propto \left| \sum_{\mathbf{G}} \langle u_{k_f}(\mathbf{r}) | A_0 \cdot \mathbf{G} V_{\mathbf{G}} | u_{k_i}(\mathbf{r}) \rangle \right|^2 \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f + \mathbf{G}) \quad (3.19)$$

$$= |M(k_f, k_i)|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f + \mathbf{G}) \quad (3.20)$$

結局、光励起の前後においてエネルギー保存だけでなく、運動量の保存も成り立つ場合に遷移確率をもつ。ただし、ここで積分範囲は一原子ポテンシャル内だけを考えている。

光励起のあとの二段階目の過程は、励起電子の表面への輸送過程である。励起電子は、表面に輸送されるまでに一定の確率で散乱を受ける。光電子分光で用いる励起光のエネルギーは $10 < \hbar\omega < 1500 \text{ eV}$ の範囲である。このエネルギー範囲の光に対する物質の吸収係数 α は $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 程度であるから、光は物質に $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ くらい侵入する。従って、電子励起の大部分は表面近傍よりむしろバルク内で起こっている。しかし、励起電子は光電子として観測されるためには物質中で非弾性散乱によるエネルギー損失を受けずに表面まで到達しなければならない。図 3.4 に示すように、物質中で電子がエネルギー損失を受けずに進みうる平均の距離（平均自由行程）は電子のエネルギーが $20 \sim 100 \text{ eV}$ の場合、 $3 \sim 5 \text{ \AA}$ と非常に短く、表面感度が高くなる（ $3d$ 遷移金属で格子定数は $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 程度）。したがって光電子分光は光電子の運動エネルギーを選ぶことにより表面の電子状態を調べることができる。

最後の三段階目の過程は、表面に輸送された励起電子の離脱過程である。バンド理論では、基底状態での電子は、それぞれ \mathbf{k}_i で指定されるブロッホ状態 ϕ_{k_i} を占めている。光電子励起は光学遷移であるので、遷移の始状態（占有ブロッホ状態 ϕ_{k_i} ）と終状態（非占有ブロッホ状態 ϕ_{k_f} ）で運動量 \mathbf{k}_i は保存する。終状態 ϕ_{k_f} の波動関数は、真空中の自由電子状態 $e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}$ と表面を境界として滑らかにつながっているため、表面に平行方向の運動量の保存則は

$$(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})_{\parallel} = k_{f\parallel} \quad (3.21)$$

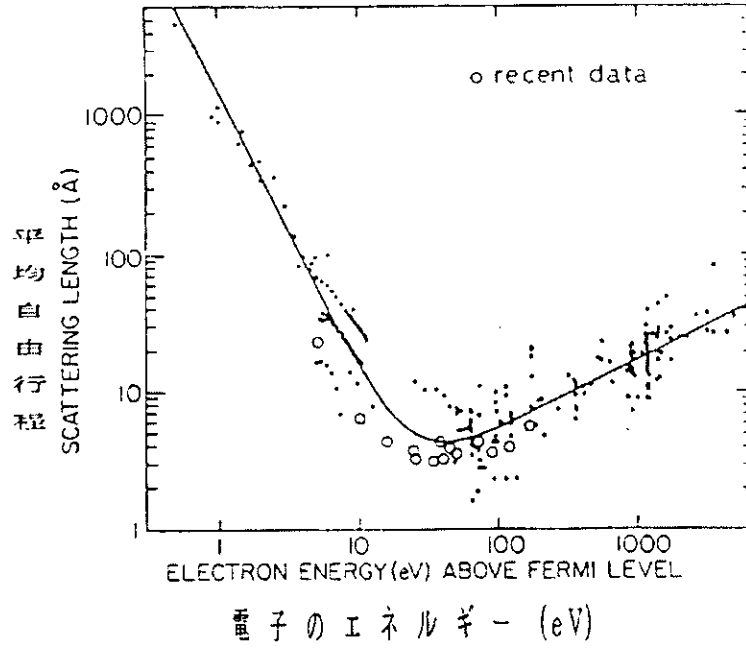


図 3.4: 平均自由行程 [51]

が成り立つ。エネルギー保存則は

$$\epsilon_i(\mathbf{k}_i) + \hbar\omega = \epsilon_f(\mathbf{k}_f) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_f|^2}{2m} + \phi \quad (3.22)$$

で与えられる。ここで、 $\epsilon_i(\mathbf{k}_i)$, $\epsilon_f(\mathbf{k}_f)$ はフェルミ準位から測った始状態 ϕ_{k_i} 、終状態 ϕ_{k_f} のエネルギー、 ϕ は単結晶試料の仕事関数である。また、 \mathbf{k}_f は本当の運動量 \mathbf{p}/\hbar に対応するが、 \mathbf{k}_i は \mathbf{k}_f から逆格子ベクトル \mathbf{G} の変化分を除いて保存する結晶中の電子の波数ベクトルである。角度分解光電子分光の実験では、光電子のエネルギーと運動方向、すなわち \mathbf{k}_f を指定する。終状態の分散関係 $\epsilon_f(\mathbf{k})$ がもしわかっていれば、式 3.21 から k_{\parallel} を求め、式 3.22 の右側の関係式に k_{\parallel} を代入すると、 k_{\perp} が決まる。 $k_i = \sqrt{(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2)^{1/2}}$ と $\epsilon_f(\mathbf{k}_i)$ より、式 3.22 の左側の関係式から始状態のプロッホ電子の分散関係 $\epsilon_i(\mathbf{k}_i)$ を求めることができる。問題は終状態の分散関係が分からないときどうするかである。以下に \mathbf{k}_i を表面に平行な成分と垂直な成分に分けて考える。

運動量の表面平行成分

単結晶の場合、表面に平行な方向では並進対称性が崩れていないことから、光電子放出の際、表面に平行な運動量成分は保存される。したがって固体内で励起された電子の波数を \mathbf{k}_f 、真空中に放出された光電子の運動量を \mathbf{p} とすると、平行成分はプランク定数 \hbar を用

いて $k_{f\parallel}$ と $\frac{p_{\parallel}}{\hbar}$ は等しいと表わせる。

$$|k_{f\parallel}| = \frac{|p_{\parallel}|}{\hbar} \quad (3.23)$$

放出された光電子の運動量 p を用いて運動エネルギー E_K が表わせる。

$$E_K = \frac{|p|^2}{2m} + \phi \quad (3.24)$$

$$= \frac{\hbar^2 |k_f|^2}{2m} + \phi \quad (3.25)$$

これら式 3.23, 3.24 から運動エネルギー E_K と放出角 θ により式 3.26 により $k_{f\parallel}$ を決定することができる。

$$|k_{f\parallel}| = \frac{|p_{\parallel}|}{\hbar} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E_K - \phi) \sin \theta} \quad (3.26)$$

$$= |k_{i\parallel} + G| \quad (3.27)$$

層状物質のバンド構造は二次元的であり、層に平行な運動量成分に対してのみ顕著な分散を示し、これに垂直な方向の運動量成分に対してはあまり分散を示さない。したがって式 3.27 より $k_{i\parallel}$ が決まれば、エネルギー保存則式 3.22 より $\epsilon_i(k_{i\parallel})$ が求められる。

$$\epsilon_i(k_{i\parallel}) + \hbar\omega = \epsilon_f(k_{f\parallel}) = \frac{\hbar^2 |k_f|^2}{2m} + \phi \quad (3.28)$$

したがってあるエネルギーの励起光を用い、光電子の放出角を少しずつ変えながらスペクトルを測定することで、ピーク位置の変化から分散関係 $\epsilon_i(k_{i\parallel})$ を求めることができる。

運動量の表面垂直成分

表面に垂直方向では並進対称性が失われているため、光電子放出の際、運動量の表面垂直成分は保存しない。しかし、終状態を一本の自由電子的バンドと仮定することにより k_{\perp} を決定する方法がよく用いられている。すなわち $\epsilon_f(k)$ が自由電子の分散関係をもつという仮定である。真空準位より上のエネルギーの高いブロッホ状態は、結晶ポテンシャルの影響をあまり強く受けず自由電子的にふるまうと考える。これから式 3.22 を

$$\epsilon_i(k_i) + \hbar\omega = \frac{\hbar^2 |k_i + G|^2}{2m} + V_0 = \frac{\hbar^2 |k_f|^2}{2m} + \phi \quad (3.29)$$

と仮定する。これを横軸に波数 $k_f = (k_i + G)$ 、縦軸をフェルミエネルギーを原点とした図 3.6 に示す。ここで G は、 k_i が第一ブリルアンゾーン域にある場合 0、その他の場合には有限の値をとる。自由電子のエネルギーの原点 V_0 をどこにとるかは自明ではない。しかし原子間の領域の平均的なポテンシャル（バンド計算で用いられるマッフィンティン・ポテンシャルの平らな部分のポテンシャル=自由電子的振舞いがよく再現される価電子帯の

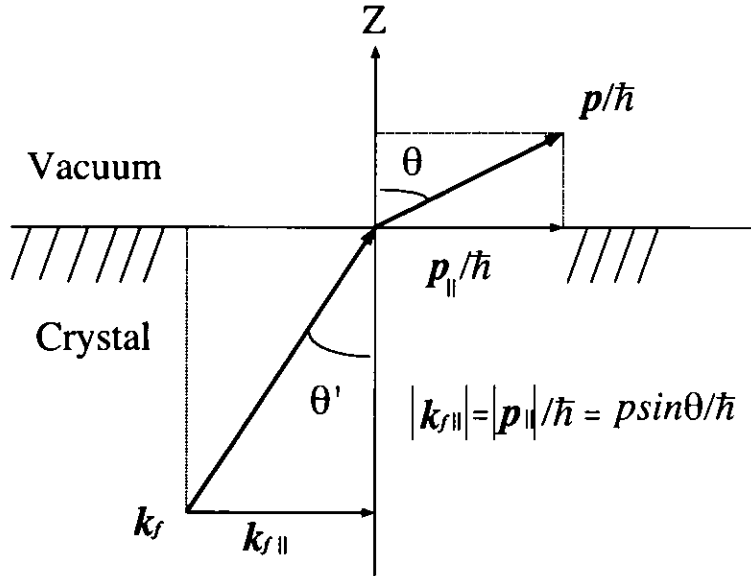


図 3.5: 表面平行成分

底のエネルギー) を V_0 ととることが多く、今までの研究でも、尤もらしい結果を与えてきた。

光のエネルギーを連続的に変えることができるシンクロトン放射を用いると、単結晶表面に垂直に放出される光電子のみを測定し、式 3.29 から始状態の分散関係を求めることができる。表面に垂直に放出される光電子は式 3.26 から $(\mathbf{k}_i)_\parallel = 0$ をもつ始状態からの放出に限られる。式 3.29 からエネルギー保存則は

$$\epsilon_i(\mathbf{k}_i) + \hbar\omega = \frac{\hbar^2 |(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})_\perp|^2}{2m} + V_0 = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_f|^2}{2m} + \phi \quad (3.30)$$

$$(3.31)$$

となり、 $(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})_\perp$ を

$$|(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})_\perp| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E_K + \phi - V_0)} \quad (3.32)$$

として求めることができる。シンクロトン放射の波長の連続性を利用して、光電子スペクトルを測定し、表面の垂直方向の運動量 $(\mathbf{k}_i)_\perp$ の関数として $\epsilon_i(\mathbf{k}_i)$ が求められる。

このようにして角度分解光電子分光はバンド構造を求めることができる。波数ベクトル \mathbf{k}_i の分解能 $\Delta \mathbf{k}_i$ は光電子の運動エネルギー E_K と実験での角度分解能 $\Delta \theta$ によって決まる (式 3.26, 3.32 を参照)。励起光が VUV 領域では放出される光電子の運動エネルギーは小さいので $\Delta \mathbf{k}_i$ が小さく分解能がよい。したがって角度分解光電子分光はもっぱら励起光が VUV 領域の UPS で用いられる。

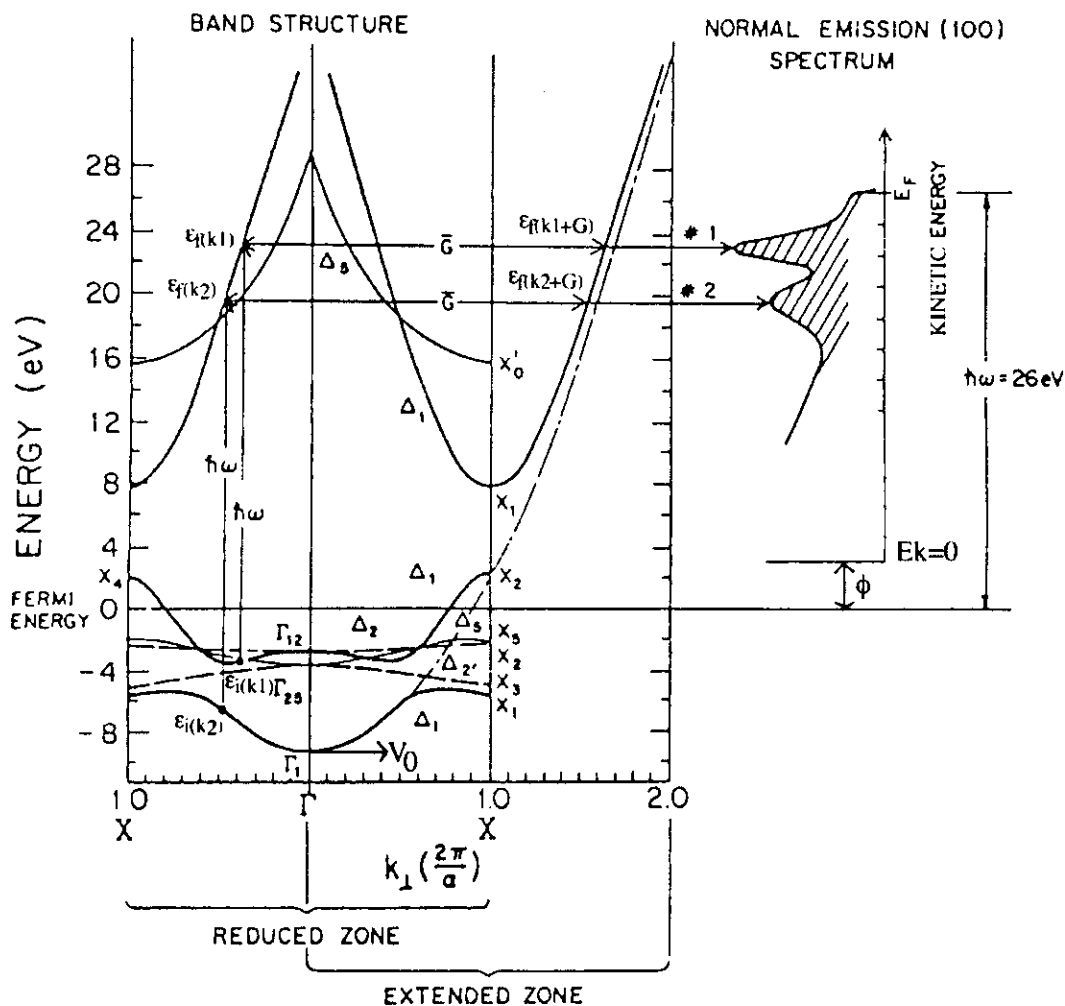


図 3.6: 終状態自由電子バンド仮定 [45]

3.1.3 電子軌道対称性選択則

角度分解光電子分光における重要な利点は、偏光を利用して始状態の電子状態 ϕ_{k_i} の基底状態の波動関数の対称性を調べられるということである [48][49]。

ここで対称性を議論するための条件を仮定する。

- (1) 光電子の検出は鏡映面内で行う。
- (2) 励起光である直線偏光のベクトルポテンシャル A が、検出面に対して偶または奇の対称性をもつように光の入射面を設定する。

(1) について、鏡映面に対して始状態の波動関数は偶または奇の対称性をもつ。また光電子放出面を結晶の鏡映対称面のいずれかと一致するように選ぶと、放出された光電子の自由電子状態 $e^{ik_f r}$ が鏡面对称（偶対称）であるため、これと連続につながる結晶中の終状

遷移モーメント = $\langle \text{終状態} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \text{始状態} \rangle$			
$\mathbf{A} \parallel \text{検出面}$	$\langle \text{偶対称}$	偶対称	$\rangle \text{偶対称}$
$\mathbf{A} \perp \text{検出面}$	$\langle \text{偶対称}$	奇対称	$\rangle \text{奇対称}$

表 3.1: 鏡映面内放出の場合。放出面（検出面）=鏡映面。[45]

結晶面	終状態	許される始状態		
(001) 面	Δ_1	$\mathbf{A} \parallel [100]$ Δ_5	$\mathbf{A} \parallel [010]$ Δ_5	$\mathbf{A} \parallel [001]$ Δ_1

表 3.2: 垂直放出の場合（非相対論的）[48]

態 ϕ_{k_i} も鏡面对称（偶対称）でなければならない。このことを式に表すと、

$$P_{fi} \approx \underbrace{\langle f |}_{\text{even}} \underbrace{\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}_{\text{Geometry-dependent}} \underbrace{| i \rangle}_{\text{Sample-dependent}} \quad (3.33)$$

となる。遷移モーメントが0にならないためには鏡映操作によって符号が変わらないことが条件となる。これは考えている結晶に対称操作を施すことによって、物理量が変わってはならないという物理的な要請である。対称操作によって符号が変わる関数は全体積にわたって積分を実行する際、0 となってしまう。したがって (2) の検出面に対するベクトルポテンシャルの対称性が完全に分かっているならば、始状態の対称性を決めることができる。

- 励起光のベクトルポテンシャルが鏡映面に偶対称の場合、始状態 ϕ_{k_i} は鏡映面に対して偶対称でなければならない。
- 励起光のベクトルポテンシャルが鏡映面に奇対称の場合、始状態 ϕ_{k_i} は鏡映面に対して奇対称でなければならない。

以上を表 3.1 と表 3.2 にまとめた。それぞれ実際の測定配置は図 3.7 と図 3.8 のようにする。

3.1.4 電子間相互作用

物質中の電子同士にはクーロン相互作用による反発があるため、その電子状態を解く、ということは厳密な意味では $\sim 10^{23}$ 程度の電子を扱う多体問題である。これを解くことは不可能であるが、実は多くの場合に平均場近似で良く記述できる。平均場近似とは、全電子が作る平均したポテンシャル中を一個の電子が独立に運動すると考える近似で、一電子近似とも言う。多くの物質において、一電子近似は驚くほどの成功をおさめるが、一方で $3d$ 、 $4f$ 、 $5f$ 遷移金属化合物ではしばしば破綻する。これは $3d$ 、 $4f$ 、 $5f$ といった局在状態に近い、狭いバンドが伝導バンドを形成するために電子が局在傾向にあり、原子内 (intra-atomic or on-site) 電子間クーロン相互作用 U が大きくなるからである。このような系において平均場近似からのずれ、正確には、電子間相互作用から平均場による効果を除

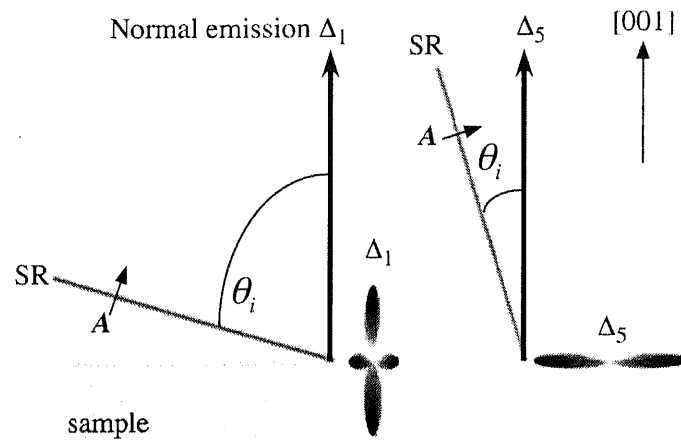


図 3.7: 垂直放出の場合の対称性を利用した測定配置

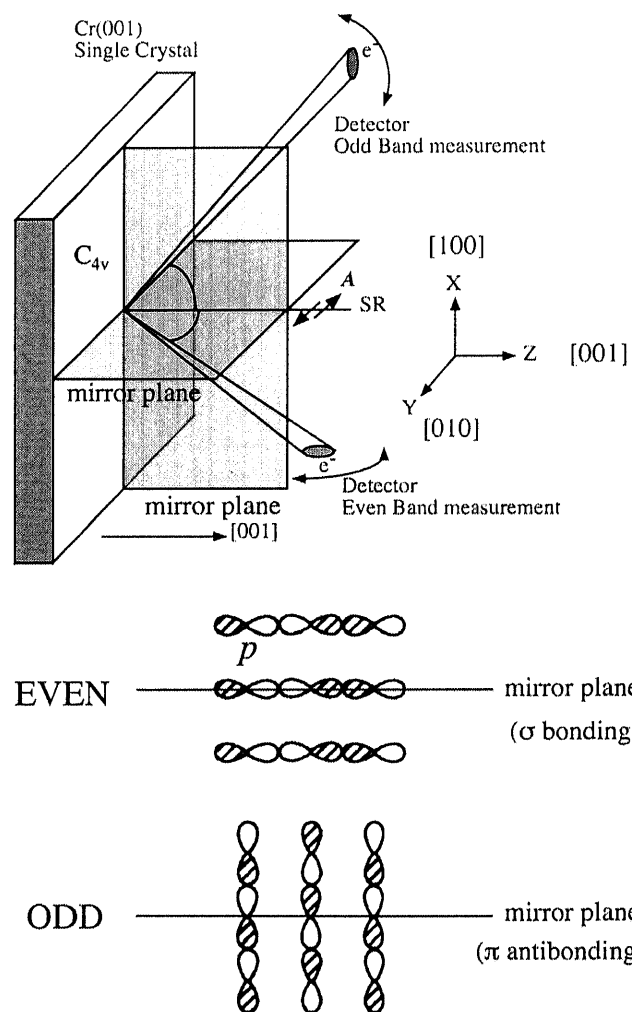


図 3.8: 鏡映面内放出の場合の対称性を利用した測定配置

いた部分の効果を電子間相互作用の相関効果（電子相関）という。それでは電子相関はどのように光電子スペクトルに現れるのかを以下に示す。

一電子の光電子放出を考える。まず N 電子系の基底状態と励起状態を次のように仮定する。

$$|i\rangle = |i, 1, m\rangle |i, N-1, m\rangle \quad (3.34)$$

$$|f\rangle = |f, 1, m\rangle |f, N-1, m, l\rangle \quad (3.35)$$

$|i, 1, m\rangle$ は始状態で光学遷移する電子（ m 番目の軌道）の一電子状態、 $|i, N-1, m\rangle$ は残りの $(N-1)$ 個の状態、 $|f, 1, m\rangle$ は m 番目の軌道の電子が光学遷移によって励起された電子の一電子状態、 $|f, N-1, m, l\rangle$ は m 番目の軌道にホールを生成する光学遷移後の $N-1$ 電子系イオン状態で、イオン状態がとりうる種々の励起状態のうち l 番目の状態を表す。遷移確率は式 3.13 から

$$P_{fi} \propto |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.36)$$

$$\propto |\langle f, 1, m | \mathbf{r} | i, 1, m \rangle|^2 |\langle f, N-1, m, l | i, N-1, m \rangle|^2 \\ \times \delta(E_f + E_{f, N-1, m, l} - E_{i, N-1, m} - E_i - \hbar\omega) \quad (3.37)$$

ここで $E_{i, N-1, m}$, $E_{f, N-1, m, l}$ はそれぞれ状態 $|i, N-1, m\rangle$, $|f, N-1, m, l\rangle$ のエネルギーである。 $\langle f, N-1, m, l | i, N-1, m \rangle$ は光電子放出に直接関与しない他の電子軌道の重なりである。電子間相互作用がある場合、ホール生成は電荷の再分布を起こすから、この重なり積分は 1 より小さくなる。その代わり、多電子効果によるサテライトが出現する（多電子系を扱うので光学遷移の式に現れる \mathbf{r} は $\sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n$ ）。もし独立粒子近似（電子間相互作用無視）が成立するならば、光電子放出による他の電子の軌道は変化しないので、 $\langle f, N-1, m, l | i, N-1, m \rangle = 1$ であり、一電子描像に帰着する。

また金属電子の最も簡単なモデルは相互作用のない電子系であるが、当然ながら、どんな電子系においてもクーロン相互作用は必ず存在するものである。それにもかかわらず、低温における金属の電子の振舞いは、相互作用しない電子系のモデルに基づいた理論でよく説明できる場合が多い。フェルミ液体理論はランダウによって提唱されたものであり、相互作用する電子系が低いエネルギー励起に関する限り、相互作用のないものと、ほとんど同様に振舞うということを述べている。

これは電子相関がある程度強い系（3d 遷移金属 etc.）の系を、一電子近似で記述できることを表している。例外としては Ni 等に見られるサテライト構造は、一電子近似に収まらない（フェルミ液体でない、より強い相関をもつ）強相関電子系の現象として見なされる。

3.1.5 共鳴光電子分光

共鳴光電子分光は測ろうとする原子の内殻吸収端付近に励起光を合わせて光電子スペクトルを測定したとき、二つの励起過程による量子力学的な干渉によってスペクトルの強度

が共鳴的に変化する現象を利用する。ここでは内殻準位として $3d$ 金属の $3p$ 準位を例にとって説明する。

共鳴光電子分光は、励起光のエネルギーを調べようとする原子の内殻吸収端の上下にあわせて光電子スペクトルを測定する。吸収端以下のエネルギーの光では内殻電子は励起できないので、価電子のみが光電子として励起される。吸収端以上のエネルギーを持つ光では価電子の直接励起 (a) は当然起きる。それとともに内殻電子がフェルミ準位上に励起された後に価電子が空いた内殻準位を埋め、その際のエネルギーをもらって価電子が光電子として励起される (b) 過程が起こる。

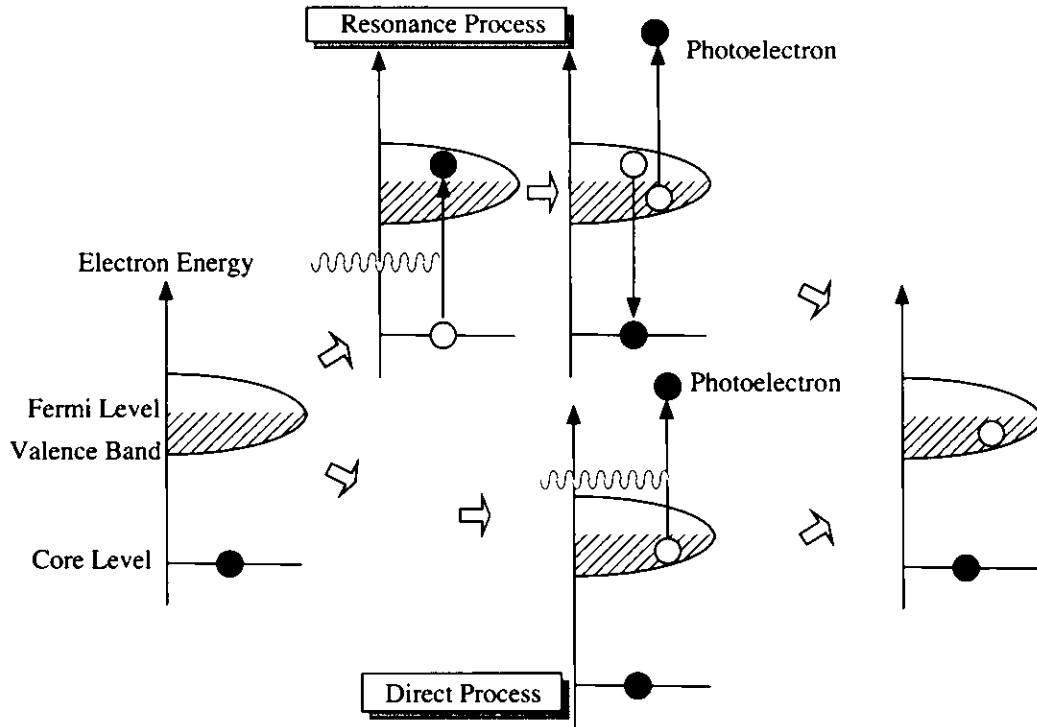
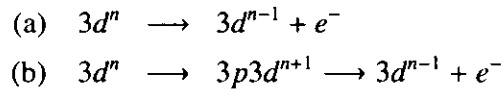


図 3.9: 光電子放出における共鳴機構



これらの (a) 過程と (b) 過程は終状態では同一で区別できず、重ね合わせの原理に従って量子力学的共鳴を起こし、光電子強度を変動させる。(a) 過程と (b) 過程は重ね合わせの原理から価電子帯の光電子強度を $\hbar\omega$ の関数としていわゆる、Fano Lineshape として表すことができる。Fano の計算 [52] を参考にスペクトル強度を表してみると、励起光のエネルギー $\hbar\omega$ の関数として、

$$N(\hbar\omega) \simeq \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1}, \quad \epsilon = \frac{\hbar\omega - \hbar\omega_j}{\Delta(\hbar\omega_j)/2} \quad (3.38)$$

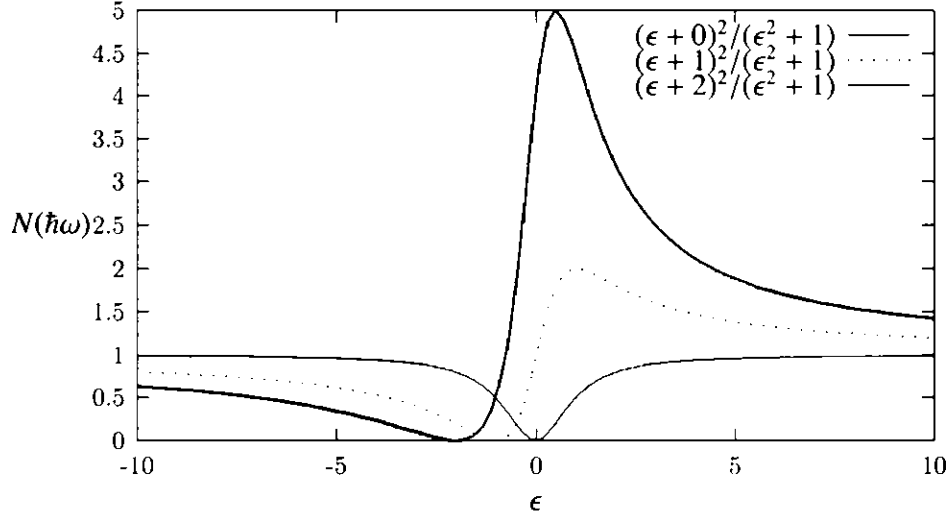


図 3.10: Fano Lineshape (式 3.38)

となる。ここで $N(\hbar\omega)$ を光電子強度、 $\hbar\omega_j$ を内殻吸収端エネルギー、 q を共鳴に関わる内殻準位を特徴付ける値、 $\Delta(\hbar\omega_j)$ をその内殻準位の全幅半値幅とする。式 3.38 に適当な $q(= 0, 1, 2)$ を代入した計算結果を図 3.10 に表す。横軸に ϵ 、縦軸に $N(\hbar\omega)$ とする。 $\epsilon = 0$ において、つまり内殻吸収端において $N(\hbar\omega)$ が減少または増大するのが分かる。

シンクロトン放射を用いる実験では、光のエネルギーを連続変数として掃引する実験が可能である。ある E_B に対して、 $\hbar\omega$ を掃引し横軸に特定の E_B の強度をとったスペクトルを、定始状態 (CIS) スペクトルと呼ぶ。CIS スペクトルは $\hbar\omega$ を少しずつ変えて測定した光電子スペクトルの、ある特定の E_B での強度をプロットしたものであるから、共鳴光電子分光の場合、光電子放出強度の共鳴的な変化を明らかにできる。またある特定の E_K に対して、 $\hbar\omega$ を掃引し横軸にその強度をとったスペクトルを、定終状態 (CFS) スペクトルという。ここでいう終状態とは放出された光電子の状態である。このように調べようとする光電子ピークの CIS を求め、内殻吸収端における変化 (On resonance or Off resonance) からそのピークの素性を調べることができる。

3.1.6 電子エネルギー分析器

半球型エネルギー分析器では、外側と内側の半球に電位をかけ、一方のスリットから入った電子のうち一定の運動エネルギーをもつ電子を選んで、もう一方のスリットまで通過させる。両半球間にかかる電位差を V_{pass} 、内半球・外半球の半径をそれぞれ R_1, R_2 とすると、通過できる電子の運動エネルギー E_{pass} は、

$$E_{pass} = \frac{eV_{pass}}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (3.39)$$

で与えられる。また、内半球と外半球の半径とスリット幅 w によってエネルギー分解能 ΔE が決まる。

$$\Delta E = \frac{w E_{pass}}{(R_1 + R_2)} \quad (3.40)$$

したがって、通過エネルギーとエネルギー分解能の比 $E_{pass}/\Delta E$ （エネルギー分析器の分解能）は

$$\frac{E_{pass}}{\Delta E} = \frac{(R_1 + R_2)}{w} \quad (3.41)$$

となり、通過エネルギーによらず、スリット幅も含めたエネルギー分析器の形状のみに依存する定数となる。分解能は、半球の半径 (50 ~ 150mm) とスリット幅 (0.5 ~ 2mm) にもよるが、典型的には $E_{pass}/\Delta E = 50 \sim 200$ 程度である。

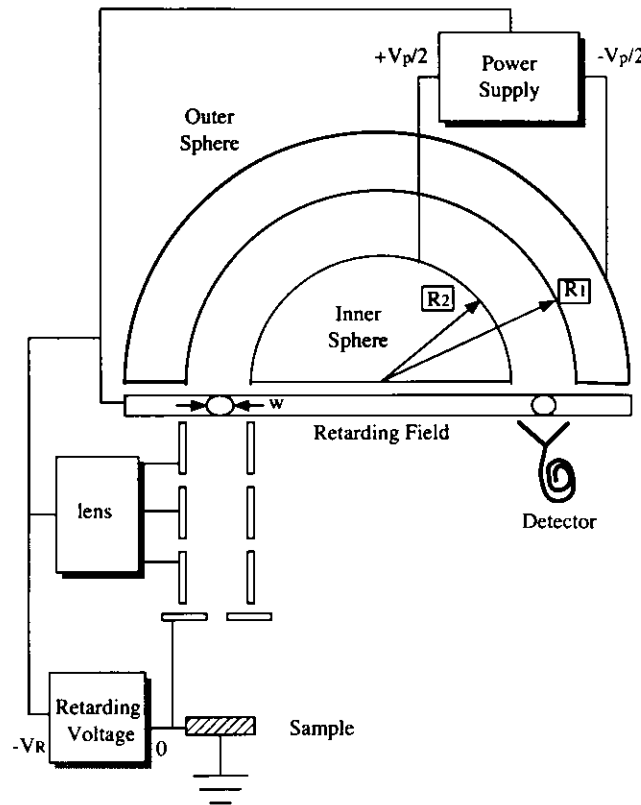


図 3.11: 電子エネルギー分析器

E_{pass} を掃引することによって電子エネルギーを掃引し、光電子スペクトルを測定することができるが、 E_{pass} の掃引では、 $E_{pass}/\Delta E$ が一定なので、高い運動エネルギー（低い結合エネルギー）の光電子に対してはエネルギー分解能 ΔE （つまりは V_{pass} ）が大きくなってしまう。そこで、光電子を静電場で減速させてからエネルギー分析器を通すことが通常

行われている。光電子の運動エネルギー E_K 、試料の仕事関数 ϕ 、通過エネルギー E_{pass} 、減速電圧 (retarding potential) V_{retard} 、エネルギー分析器の仕事関数 ϕ_{ana} 、の関係を示す。

$$E_K + \phi = E_{pass} + \phi_{ana} - V_{retard} \quad (3.42)$$

不確定要素である試料とエネルギー分析器の仕事関数から E_K は一意的に決まらないので、フェルミ準位を基準とした結合エネルギー E_B がエネルギーを表す指標となる。

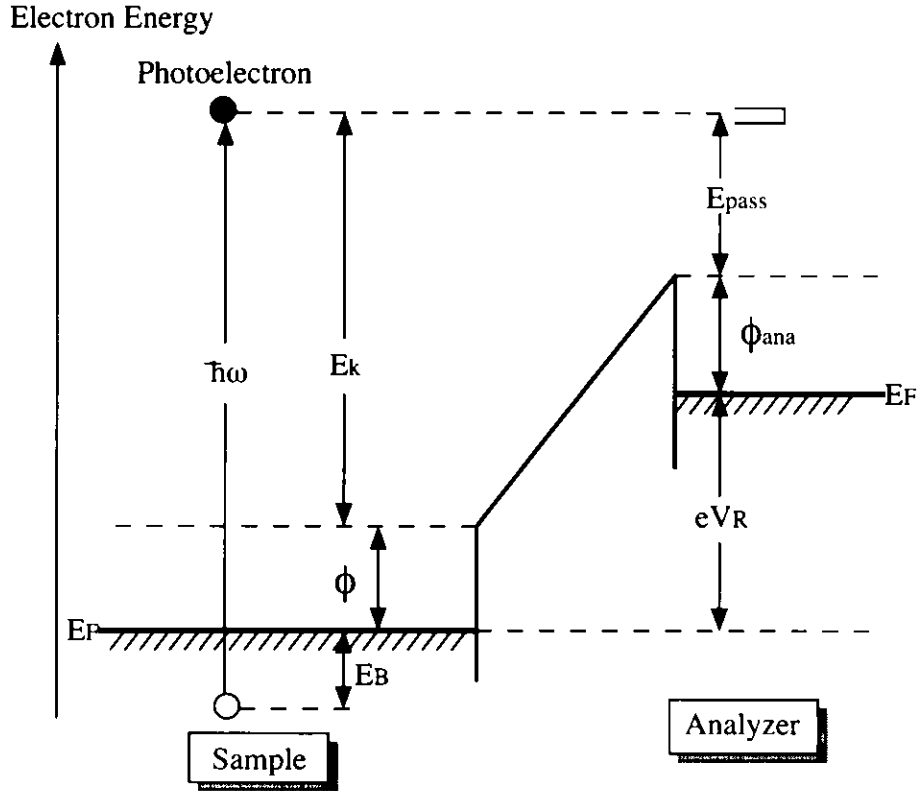


図 3.12: 減速電圧 V_R と光電子の運動エネルギーの関係

3.1.7 スピン分解光電子分光

スピン分解光電子分光は、一般の光電子分光による解析に加えて、電子のスピン状態まで含めて解析し、電子状態の完全な解析を行う実験法である。スピン分解光電子分光は、電子状態に基づく微視的な立場から磁性を理解するために有力な実験手段となる。特に、 $3d$ 遷移金属のように遍歴的な電子状態に基づく磁性に対しては、スピンに依存したバンド構造を直接調べることができるので、交換分裂の見積もりなど、その磁性に関し本質的な情報を得ることができる。

電子のスピン偏極度は、量子化軸に対して上向きのスピンを持つ電子数を N_{\uparrow} 、下向きスピンの電子数を N_{\downarrow} とすると、

$$P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) \quad (3.43)$$

と表される。数 keV までの比較的エネルギーの低い電子のスピン分析には、電子散乱におけるスピン-軌道相互作用を利用するのが一般的で、Au 薄膜による高速電子のモット散乱を利用するのがモット分析器である。

Dirac 方程式からスピン軌道相互作用によるポテンシャルは

$$V_{sl} = \frac{1}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dV_c(r)}{dr} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}) \quad (3.44)$$

と書ける。ここで \mathbf{s} は電子のスピン角運動量のベクトル ($\mu_s = -g_s \mu_B \mathbf{s}$)、 \mathbf{l} は軌道角運動量ベクトル ($\mu_l = -\mu_B \mathbf{l}$)、 $V_c(r)$ はクーロンの中心力ポテンシャルである。この式から後方散乱された電子の感じるポテンシャルは \mathbf{s} と \mathbf{l} が反平行であるとき一番低い (図 3.13)。したがって電子はそのスピンにより散乱される方向に偏りが現れる。その大きさはクーロンポテンシャルの傾きの大きい原子核 (原子番号の大きい原子核) 程強い。また V_{sl} は \mathbf{s} と \mathbf{l} の内積で表されるので、電子のスピンはその進行方向と垂直 (横偏極) でなければ、その効果は現れない。

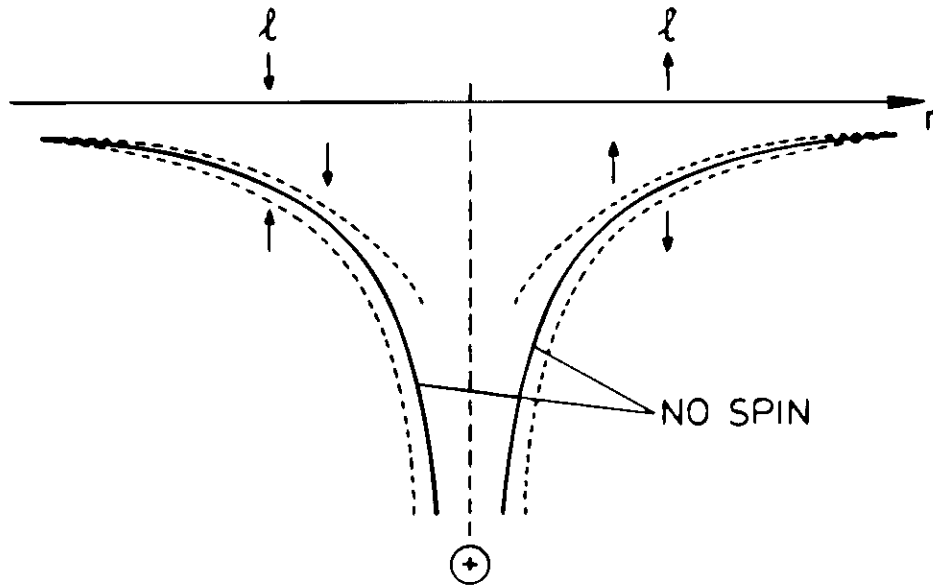


図 3.13: 後方散乱されたスピンの感じるポテンシャル [54]

モット分析器は、電子が標的原子の原子核によって弾性散乱されるとき、散乱微分断面積が電子のスピンに依存した非対称性を示すことを利用する。

ここで Dirac 方程式からある方向を向いたスピンの散乱微分断面積を求める (非相対論的 [54])。

$$\sigma(\theta, \phi) = |f|^2 + |g|^2 + \frac{-AB^*e^{i\phi} + A^*Be^{-i\phi}}{|A|^2 + |B|^2}(fg^* - f^*g) \quad (3.45)$$

$$\text{if Sherman function; } S(\theta) = i \frac{fg^* - f^*g}{|f|^2 + |g|^2} \quad (3.46)$$

$$\sigma(\theta, \phi) = (|f|^2 + |g|^2)[1 + S(\theta) \frac{-AB^*e^{i\phi} + A^*Be^{-i\phi}}{i(|A|^2 + |B|^2)}] \quad (3.47)$$

$$(3.48)$$

密度行列を用いると、散乱面に垂直方向の偏極成分が散乱に非対称性をもたらすことが示される。 $|f|^2 + |g|^2 = I(\theta)$, $A = 1$, $B = 1$ として (図 3.14)

$$\sigma(\theta, \phi) = I(\theta)\{1 - P_z S(\theta) \sin \phi\} \quad (3.49)$$

一般化のため、適当な座標系をとり、 $\nu P = (P_x, 0, P_z)$, $P_x = P_t$ 及び散乱面の法線ベクトルを $\mathbf{n} = (-\sin \phi, \cos \phi, 0)$ とすると

$$\sigma(\theta, \phi) = I(\theta)\{1 + S(\theta) \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}\} \quad (3.50)$$

となる。図 3.14 から、 $P_z = 0$ として \mathbf{P} が x 方向を向いているとすると、 $\phi = 0^\circ, 180^\circ$ のとき、 \mathbf{n} は $y, -y$ 軸方向を向き、 $\mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = 0$ となる。 $\phi = 90^\circ, 270^\circ$ のとき、 \mathbf{n} はそれぞれ $-x, x$ 軸方向を向き、 $\mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = -1, 1$ となる。つまり散乱面に垂直な方向のスピンの対称性が $\phi = 90^\circ, 270^\circ$ に現れる。

電子の入射方向に対して $\pm\theta$ の角度で左右に置かれた電子検出器で観測される散乱電子数を N_l, N_r とすると、非対称度 A は

$$A = (N_l - N_r)/(N_l + N_r) = S(\theta) \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \quad (3.51)$$

と表される。 \mathbf{n} は電子の散乱面に対する法線ベクトルである。 $S(\theta)$ はシャーマン関数と呼ばれ、散乱角 θ 、入射電子のエネルギー、標的原子の質量に依存する。実際のスピン分析には、実験によって求められた実効的なシャーマン関数の値 S_{eff} を用いる。入射スピンのスピン状態は量子化軸を \mathbf{n} にとると、

$$N_\uparrow = (1 + P)N/2 = \{(N_l + N_r) + (N_l - N_r)/S_{\text{eff}}\}/2 \quad (3.52)$$

$$N_\downarrow = (1 - P)N/2 = \{(N_l + N_r) - (N_l - N_r)/S_{\text{eff}}\}/2 \quad (3.53)$$

で与えられる。

またスピン検出器によって得られるスピン偏極度の総計誤差 ΔP は、

$$\Delta P = 1/(S_{\text{eff}}^2(N_l + N_r))^{1/2} \quad (3.54)$$

と表される。

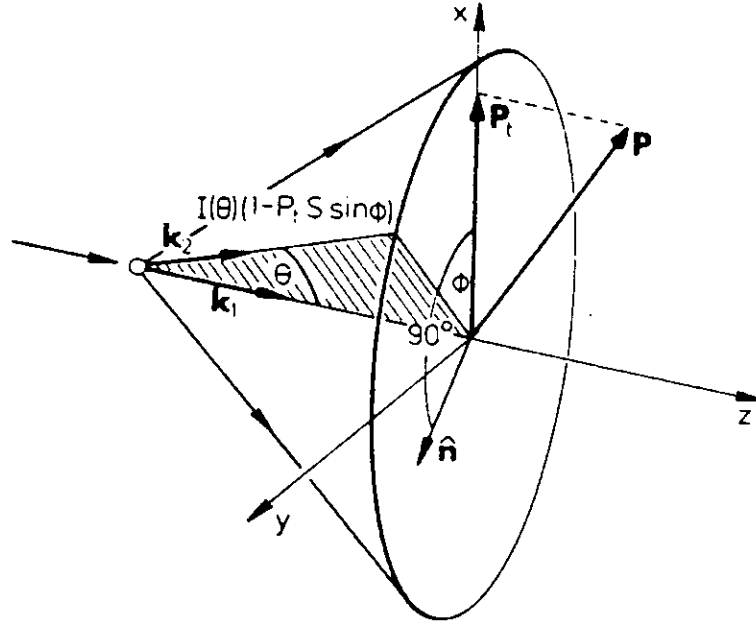


図 3.14: 散乱面に対するスピンの非対称性[54]。 k_1 及び k_2 はそれぞれ入射、散乱電子の運動量で斜線部が散乱面。

装置の性能を表す指標として性能指数 (FOM) がある。

$$\text{FOM} = S_{\text{eff}}^2 \cdot I/I_0 = 1/((\Delta P)^2 \cdot I_0) \quad (3.55)$$

FOM が大きいほどより短時間で統計誤差の小さなスピン偏極光電子スペクトルがとれることを意味している。

実験的に求めた非対称度 A からスピン偏極度 P を求めるには、(3.51) 式を用いればよい。しかし、 A のなかには必ず装置自身の問題に由来する非対称度がある。強磁性体の場合には磁化の向きを反転することによって、反転前後の平均値をとる。今、磁化が上向きの際の左右でカウントされる電子数を N_l^+, N_r^+ 、下向きの際を N_l^-, N_r^- とすると

$$P = \frac{1}{S_{\text{eff}}} \cdot \frac{((N_l^+ N_r^-)^{1/2} - (N_l^- N_r^+)^{1/2})}{((N_l^+ N_r^-)^{1/2} + (N_l^- N_r^+)^{1/2})} \quad (3.56)$$

を用いることができる。

実際に Majority スピンの向きは以下のように決定される。散乱面に対する法線ベクトル (量子化軸) をとり、試料に対してその方向と反対方向に磁場をかける。磁場をかけられた試料は磁場 \mathbf{H} と平行方向にスピン磁気モーメント μ_s がそろう。電子スピン $\hbar \mathbf{s}$ の磁気モーメントは $\mu_s = -g\mu_B \mathbf{s}$ と定義される (ベクトル方向が逆)。つまり試料磁化方向が量子化軸と一致し、その方向が Majority スピン方向に対応する。このことは磁気モーメントと磁場との相互作用の式で次のように表せられる。

$$E = -\mu_s \cdot \mathbf{H} \quad (3.57)$$

$$= g\mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{H} \quad (3.58)$$

$$= g\mu_B |\mathbf{s}| |\mathbf{H}| \cos \theta \quad (3.59)$$

引加磁場 \mathbf{H} に対して Majority スピン方向 \mathbf{s} は反平行であり、試料磁化方向は Majority スピン方向 \mathbf{s} となる。

3.2 表面評価

3.2.1 オージェ電子分光

M.P.Auger によって発見されたオージェ電子は図 3.15 に示される機構によって真空中に放出される二次電子である。入射プローブとして電子の粒子線が試料に当たった場合、試料の内殻準位に空準位ができる。そして、上の準位に存在する電子がこの空準位を埋める（緩和現象）。この準位間のエネルギーは、特性 X 線として放出されるか、または他の準位の電子に与えられて、その電子が原子外に放出される（オージェ電子）のに使われるか、のどちらかになる。すなわち、原子のある内殻準位に空孔が生じたとき、特性 X 線およびオージェ電子放出が起こる確立をそれぞれ ω_X 、 ω_A とすれば $\omega_X + \omega_A = 1$ となる。

オージェ遷移の結果、励起された電子は自由電子となって真空中に放出され、終状態には二個の正孔が残される。

ここで \underline{c} をオージェ遷移の始状態での内殻正孔、 $\underline{a}, \underline{b}$ を終状態の正孔とすると、オージェ遷移は

$$\underline{c} \longrightarrow \underline{a}\underline{b} + e \quad (3.60)$$

と表せ、放出された電子 e （オージェ電子）の運動エネルギー E_K は、始状態（ $N-1$ 電子系）、終状態（ $N-2$ 電子系）の全エネルギーをそれぞれ $E(\underline{c})$, $E(\underline{a}\underline{b})$ とすると、

$$E_K = E(\underline{c}) - E(\underline{a}\underline{b}) \quad (3.61)$$

で与えられる。一電子近似では、終状態のエネルギー $E(\underline{a}\underline{b})$ は準位 a の結合エネルギーと準位 b の結合エネルギーの和つまり、

$$E(\underline{a}\underline{b}) = E_B(a) + E_B(b) \quad (3.62)$$

与えられる。実際はこれよりも \underline{a} と \underline{b} の間にはクーロン反発 (U_{ab}) があるために、この分 $E(\underline{a}\underline{b})$ が高くなる。したがって、オージェ電子の運動エネルギーは U_{ab} だけ減少し、

$$E_K = E_B(c) - E_B(a) - E_B(b) - U_{ab} \quad (3.63)$$

となる。この式 3.63 で、 E_B の原点と E_K の原点はともにフェルミ準位にとってある。式に含まれる束縛エネルギーの値は元素によって決まった値であるため、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。したがって、試料から放出されるオージェ電子のエネルギーを測定することにより、試料の構成元素を同定することができる。ただし、オージェ

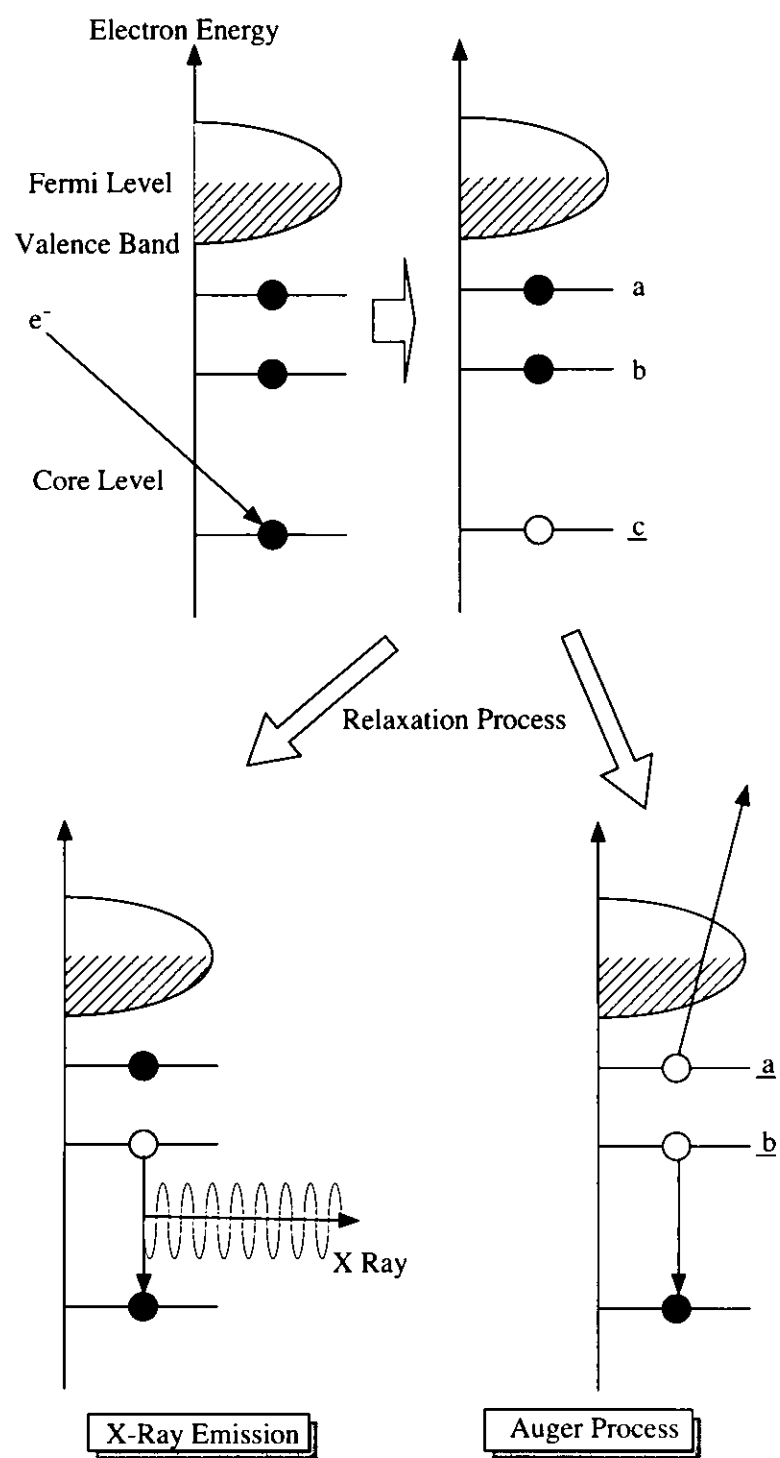


图 3.15: 緩和過程

電子の発生には内殻準位間の遷移を利用するため、水素とヘリウムからはオージェ電子が発生せず分析することはできない。

オージェ遷移は電子間のクーロン相互作用により引き起こされ、その遷移行列要素は

$$T_{c,ab} = \langle ca | e^2 / r_{12} | eb \rangle \quad (3.64)$$

で与えられる。したがって a, b, c すべての正孔が同一原子上にあるときの遷移確率は、その他の場合と比べて圧倒的に大きい。

また光電子放出で生じる内殻正孔は、オージェ遷移の始状態になり得る。したがってある程度高いエネルギーの励起光を使った場合、オージェ電子が光電子スペクトルに重なって観測される。

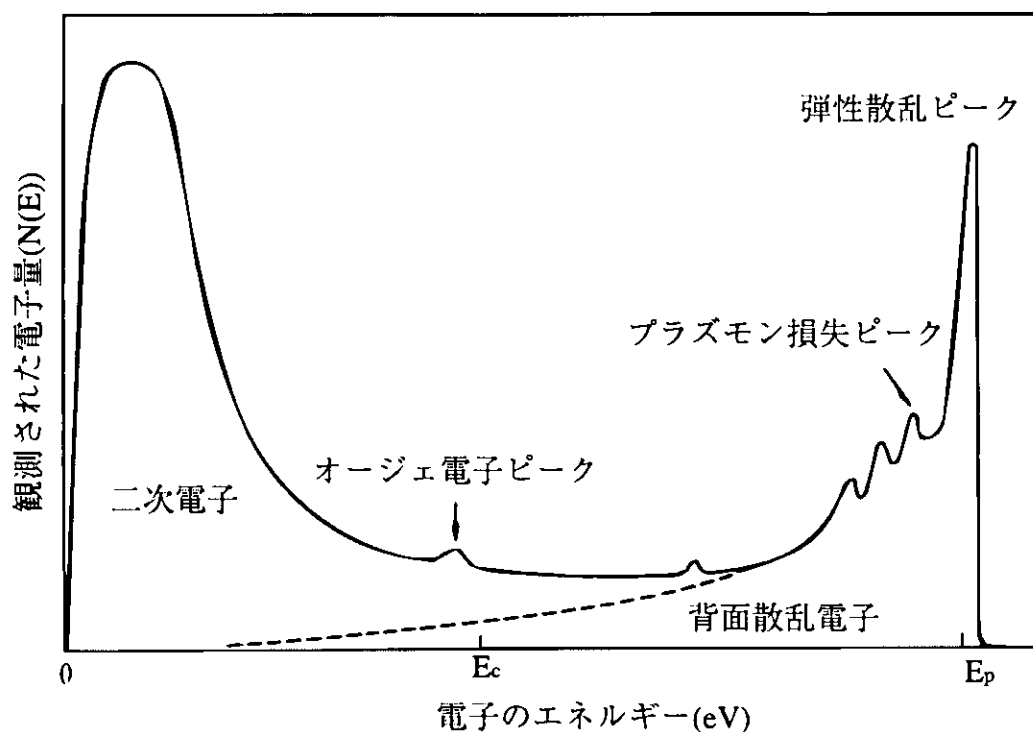


図 3.16: オージェ電子分光のスペクトル [50]

図 3.16 に電子ビームを当てた場合の試料から出る電子のエネルギー分布曲線を示す。この曲線の中で、平坦な部分にある小さなピークがオージェピークである。オージェ電子発生には内殻を励起するが、そのためには内殻準位以上のエネルギーがあればよいのであるから、図 3.16 の閾値エネルギー以上のエネルギーはすべてオージェ電子の生成に寄与するはずである。そのため、入射した電子がそのままオージェ電子を励起する以外にも、固体内で散乱された入射電子が再度オージェ電子を励起することができる。この効果を背面散乱電子効果という。

入射電子を発生させるのに最も多用されているのが熱電子放出である。電子は、固体内で仕事関数というエネルギー障壁により閉じ込められている。したがって、固体から電子

を取り出すためには、エネルギー障壁をこえるエネルギーを固体に与えなければならない。このエネルギー源の一つが熱である。このとき放出される電子が熱電子である。表面分析で用いる電子銃は、電子を発生させ加速するカソード部、試料に電子ビームを収束させる電子レンズ系で構成される。

生成するオージェ電子の数は真空準位に放出される内殻電子の数に比例する。したがってどうすれば効率良く内殻をイオン化できるかが重要になる。このような電子-電子の衝突（イオン化）は、衝突する相手がどの程度の大きさを持っているかを表す衝突（イオン化）断面積という物理量で説明される。図 3.17 によればイオン化確率はイオン化エネルギーの 3~4 倍程度のエネルギーをもつ入射電子に対して最大になることが分かる。

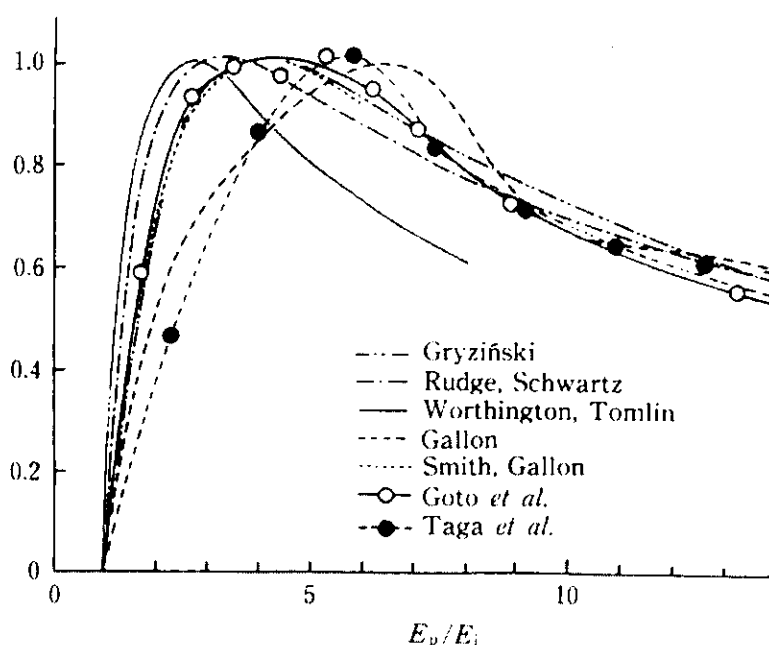


図 3.17: 入射電子のエネルギー (E_p) とイオン化電子のエネルギー (E_i) 比 (横軸) とイオン化率 (縦軸) の関係 (理論及び実験) [50]

3.2.2 低速電子回折

低速電子回折 (Low-Energy Electron Diffraction; LEED) は表面数原子層の構造に関する情報を与える。単色電子線を単結晶表面に照射し、弾性散乱された電子を電子エネルギー分析器で選別し蛍光スクリーンに衝突させる。単色電子線の運動エネルギーが 100eV 前後では、固体への侵入の深さは 10Å 以下となり、かつ de Broglie 波長は 0.5 ~ 5Å であり、弾性散乱された電子は表面の構造を反映する。表面原子の周期的な配列による弾性散乱電子の干渉は、蛍光スクリーン上の回折パターンとなって現れる。この回折パターンの形状、大きさ、対称性を観測することによって、表面原子の秩序配列を知ることができる。

入射電子が結晶を構成する原子により一回だけ散乱されるとする。低速電子の散乱断面

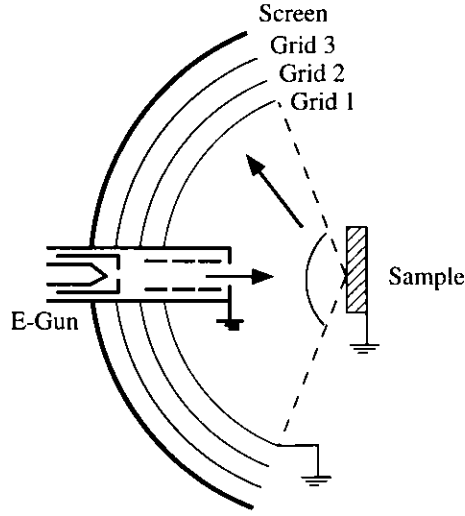


図 3.18: 低速電子回折装置

積は大きい、厳密には多重散乱を取り入れた動学的回折理論を用いなければならないが、回折像の形状のみを取り扱う場合は、一回散乱のみを考慮した運動学的回折理論で解釈ができる。各原子から散乱された波を重ね合わせた散乱波の強度の様子を調べる。入射及び散乱電子の波数ベクトルを \mathbf{k}_0 、 \mathbf{k} とすると、多重散乱を無視したボルン近似によると散乱振幅 $f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ は、

$$f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \frac{-m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.65)$$

となる。ここで m は電子の質量、 $V(\mathbf{r})$ は電子と原子との相互作用ポテンシャルで、 j 番目の原子の位置を \mathbf{R}_j とすれば

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (3.66)$$

となる。この式 3.65, 3.66 から積分変数を $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j$ と変換すると、

$$f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \frac{-m}{2\pi\hbar^2} \sum_j \int v_j(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} \quad (3.67)$$

$$= \frac{-m}{2\pi\hbar^2} \sum_j \tilde{v}_j'(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{R}_j} \quad (3.68)$$

次に j 番目の原子の位置づけ方を、表面第一層の二次元格子面に限定して考える。 (l, m) 番目の二次元単位格子にある i 番目の原子とすると

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_0 + \mathbf{r}_i + l\mathbf{a} + m\mathbf{b} \quad (3.69)$$

となる。 \mathbf{a}, \mathbf{b} は結晶表面の基本並進ベクトル、 \mathbf{r}_i は $\mathbf{R}_0 + l\mathbf{a} + m\mathbf{b}$ からの i 原子の位置である(l, m は整数)。式3.69を式3.68に代入すると

$$f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \frac{-m}{2\pi\hbar^2} \sum_i \tilde{v}_i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_i} \sum_l \sum_m e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot (\mathbf{R}_0 + l\mathbf{a} + m\mathbf{b})} \quad (3.70)$$

となる。ここで簡単のために i について和をしたものを $V_{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}$ とし、また \mathbf{a}, \mathbf{b} が直交座標になるように取る(斜方晶系)。例えば \mathbf{a} を x 軸、 \mathbf{b} を y 軸とする。 l, m についてそれぞれの和を別々に計算する。式3.70の l についての和を計算すると

$$\sum_{l=0}^{L-1} e^{-il(k_x - k_{0x})a} = \frac{(1 - e^{-iL(k_x - k_{0x})a})}{(1 - e^{-i(k_x - k_{0x})a})} \quad (3.71)$$

$$= \frac{e^{-i\frac{L\Delta k_x a}{2}} \sin(\frac{L\Delta k_x a}{2})}{e^{-i\frac{\Delta k_x a}{2}} \sin(\frac{\Delta k_x a}{2})} \quad (3.72)$$

$(\Delta k_x = k_x - k_{0x})$

となる。散乱強度は $f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ の二乗となるので、絶対値の二乗を作ると、

$$\frac{\sin^2(\frac{L\Delta k_x a}{2})}{\sin^2(\frac{\Delta k_x a}{2})} \quad (3.73)$$

なる項が出てくる。3.73はラウエ関数と呼ばれ、 $\Delta k_x a$ が 2π の整数倍の時のみ鋭いピーク値 L^2 をもつ関数である。 m についての和も同様に行う。そうすると $\Delta k_y b$ が 2π の整数倍の時のみ散乱強度が大きくなることになる。これは $\Delta \mathbf{k}$ (入射電子と散乱電子の波数ベクトルの表面平行成分の差)が逆格子ベクトルになるときのみ散乱強度が大きくなること、すなわち、とびとびのある決まった方向にのみ回折スポットがあらわれることを意味する。

実際に回折像を求めるには、Ewaldの作図と呼ばれる方法を使う。散乱強度は散乱ベクトルの表面平行成分がとびとびの値をとり、表面に垂直方向成分には制約がないものになる。すなわち強度は二次元平面に垂直な棒状に分布する。これを逆格子ロッドと呼ぶ。

3.2.3 仕事関数

仕事関数とは一つの電子を物質表面から真空中に取り出すのに必要なエネルギーのことであり、物質表面に固有な量である。仕事関数を定義するのに使う電子を取り出す位置とは、厳密には結晶表面から格子定数よりはかなり大きい距離まで離れていなければならない。一方、結晶面のサイズよりは小さくなければならない。なぜなら表面から格子間隔程度の距離では電子は表面電子系やイオン系と量子力学的な相互作用をしており、そのポテンシャルエネルギーはミクロなスケールで変動しているから、真空中に電子を取り出すエネルギーが一定でないからである。一方、結晶面のサイズより電子を取り出す距離が長くなると、隣接する他の結晶面の効果が影響して、結晶面に固有な量としての仕事関数を定義できない。この二つの距離があまり変わらないような系、例えば電子・分子あるいは半径

が数 nm 程度のマイクロクラスターなどでは仕事関数という量は存在せず、そのかわり系全体としてのイオン化ポテンシャルや電子親和力などを考えなければならなくなる。このような原子尺度系や半導体・絶縁体などはエネルギーギャップのある系で、電子を取り出すときの最小エネルギー(イオン化エネルギー)と真空の遠方から電子を付加したときに得られる最大エネルギー(電子親和力)が異なる。一方、マクロな金属表面ではこの二つの量は一致して、ともに仕事関数になる。また以上のことから明らかなように、仕事関数を実際に計算することは非常に困難である。

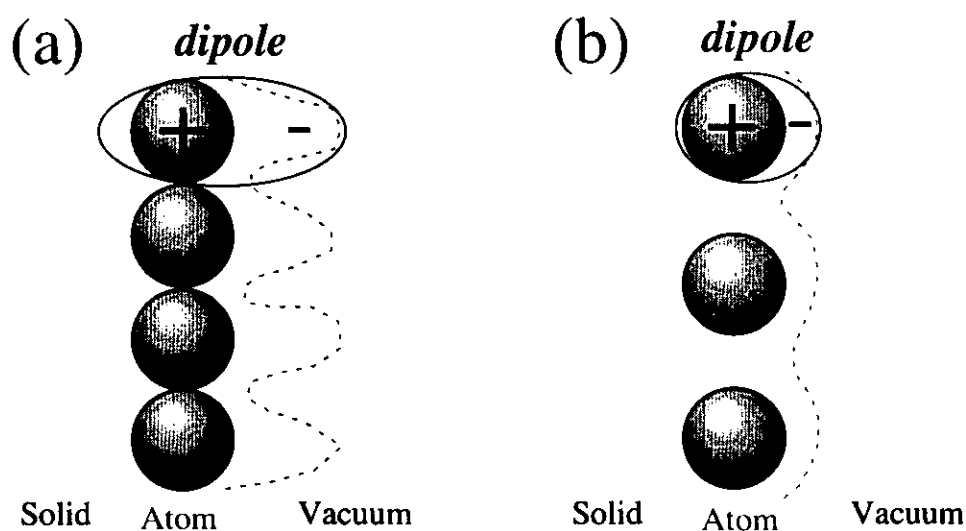


図 3.19: 表面原子密度の違いによる電気双極子の大きさの違い (a) 原子密度が密 (b) 疎の場合

一方実際の物質の表面評価において、仕事関数は表面の微視的な状態をモニターする有効な情報を担っており、表面のキャラクタリゼーションに用いることができる。表面のミクロな状態に仕事関数が依存する例として、金属の仕事関数の面方位による違いがある。仕事関数の大きさの順は、同一の物質については表面上の原子密度の大きさの順と同じ傾向をとることになる。もし表面の再構成がなければ、体心立方格子では(110)面>(100)面>(111)面の順で表面層上の原子密度が大きく、面心立方格子では(111)面>(100)面>(110)面の順で表面層上の原子密度が大きい。この傾向は表面再外層付近での価電子の振舞いから、定性的に理解される。すなわち金属の再外層では、電子が原子間の隙間を埋めてできるだけ滑らかな密度分布を取る方がエネルギーが下がる。この効果が大きくなるほど、真空側、表面に垂直方向への電子密度の浸み出しは小さくなる。したがって価電子とイオンによる電気2重層は小さくなり仕事関数は減少する。(図 3.19) この傾向は表面が疎な表面ほど顕著であるから、原子密度がより大きい表面ほど仕事関数が大きいと考えられる。

また表面に別の原子が吸着すると、仕事関数の変化が引き起こされることがある。例えば、最も効率的な熱電子放出体(低仕事関数)には酸化物のコーティングが行われている。図 3.20 に簡単なモデルを示す。酸素の電気陰性度は非常に大きいため、金属原子の電子密度を減少させる。したがって電子の染み出しが小さくなり、仕事関数の減少を引き

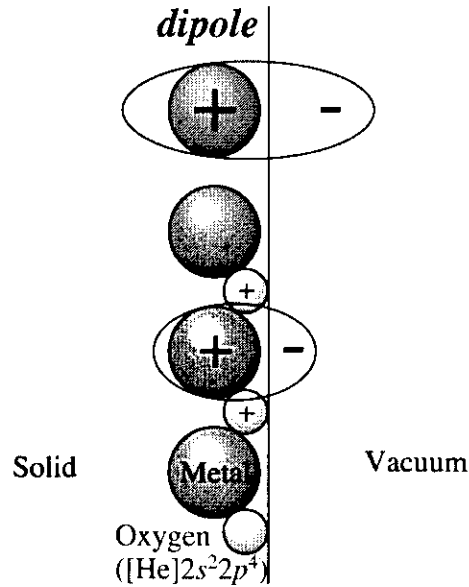


図 3.20: 酸化表面における電気双極子の形成

起こすと考えられる。このことは吸着層が 1ML 以下の場合にしか適用できない。

最後に、光電子分光法を用いた仕事関数の変化あるいは仕事関数の測定について述べる。光電子放出過程と測定される光電子スペクトルとの関係（図 3.1）から、仕事関数は

$$\phi = \hbar\omega - (E_{max} - E_{min})$$

から求められる。光電子の中の最大運動エネルギー (E_{max}) はフェルミ準位 E_F である。最小運動エネルギー (E_{min}) は二次電子の立ち上がり部分に対応する。フェルミ準位を測定し、二次電子の立ち上がりはサンプルにバイアス電圧を印加して測定を行う。

- (1) 励起光のエネルギー ($\hbar\omega$) を決め、通常の測定により E_F の運動エネルギー (E_{max}) を測定する。
- (2) サンプルバイアス ($V_0 = -10 \sim -30V$) をかけて二次電子の立ち上がり部分の運動エネルギー (E_{min}) を測定する。
- (3) $\phi = \hbar\omega - (E_{max} - E_{min} + V_0)$ より仕事関数が求められる。

E_{min} の値には任意性が入りやすいが、比較的良好な精度で測定できる。このように表面に原子分子が吸着したときに、その光電子スペクトルから仕事関数を知ることができる。

第4章 実験

実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光実験施設で行った。本研究における実験ステーションの利用は放射光共同利用実験課題番号 2000G192 に基づいて行った。

4.1 実験装置

実験は放射光実験施設ビームライン (BL-)11C, 18A, 19A, 20A を利用した。いずれのビームラインも真空紫外線のエネルギー域が利用できる。本研究で用いたエネルギー域 ($h\nu$) は 18~90eV で、いずれも直線偏光の単色光である。シンクロトロン放射は (1) 高輝度 (2) エネルギー連続性 (3) 偏光特性 (4) 高い指向性 (5) 測定室の超高真空を維持できる、という特徴をもつ。

また試料清浄化、表面評価、光電子分光測定を行うために、同研究所の角度分解型光電子分光実験装置 (ARPES-II) 及び東京大学物性研究所所有の実験ステーション (18A, 19A) 付属の装置を利用した。実験装置の概要を以下に示す。原子オーダーの表面を扱う実験のため、チェンバーの排気系は超高真空仕様であり、超高真空評価のため真空計、四重極質量分析計が備えられている。試料表面の評価用にはオージェ電子分光実験用の半球型電子エネルギー分析器及び電子銃、低速電子回折装置、角度分解光電子分光用エネルギー分析器及び He 放電管が備えられている。また試料清浄化に必要なイオン銃、試料加熱ホルダー、微量ガス導入システム及び試料磁化のための磁化コイルを組み込んでいる。

二軸回転型のマニピレーターに取り付けられた試料加熱ホルダーは、非磁性、高融点低蒸気圧のタンタル (Ta)、モリブデン (Mo) が用いられている。電子衝撃加熱用にタングステンフィラメントが試料と電気絶縁体を挟んで取り付けられている。試料の温度測定には熱電対を用いている。

4.2 電子分析器

本実験で主に角度分解光電子分光で使用した ARPES II は、半球型電子エネルギー分析器として VSW 社製の HA 45 が採用されている。本実験は表面清浄化後、数時間に渡る測定を必要とする。そこで電子検出部分を MCP に取り換え、マルチチャンネル化による測定の高効率化を行った。それにより測定時間の短縮、高 S/N 比を実現した。

BL-19A において使用したスピン・角度分解光電子分光装置には、角度分解のための半球型電子エネルギー分析器 (Omicron 社製 SHA 50) 及びスピン分解測定のための Mott 分析器が取り付けられている。特定の放出角の光電子はエネルギー分析器を通り抜け、Mott

分析器に運ばれスピン解析される。有効シャーマン関数(S_{eff})はNiの二次電子による偏極電子を用いて校正され、 $S_{\text{eff}}=0.14$ また性能指数 $\text{FOM}=1.9 \times 10^{-4}$ である[57]。

4.3 試料作成

試料作成の手順を述べる。第2.4章でも述べたように、Crの清浄化及びその評価方法については、Klebanoffら[37]の文献を参考にしている。Cr(001)単結晶試料はJohnson Matthey JAPAN (METAL CRYSTALS & OXIDES LTD 製[58])から購入した。結晶成長方法としてフローティングゾーン法が用いられており、Cr純度は99.999%である。大きさは放電加工された $\phi 10\text{mm} \times 11\text{mm}$ のものをを用いた。

まず表面の研磨を行う。研磨材はアルミナ粉末懸濁液(BAIKALOX[59]) $\phi 1.0\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ の順序で機械研磨を施す。その後、研磨シート上で $\phi 0.05\mu\text{m}$ を用いた手研磨を施し、最終的に表面の曇りや傷のない鏡面に仕上げる。研磨した試料は付着した研磨材を取り除くため、超音波洗浄をする。また真空チェンバーに導入する前に有機溶媒アセトン、アルコールによる洗浄を行う。

チャンバー内が超高真空に到達後、試料加熱及びイオン衝撃による清浄化、オージェ電子分光による試料表面の不純物の確認と低速電子回折(LEED)による表面の結晶性の確認を適宜行う。

試料清浄化の初期段階は試料ホルダーの脱ガスである。脱ガス時、Crと試料ホルダーに用いられているTaから大量の硫黄(S)が表面に析出するが、イオン衝撃で取り除けば、その後析出してくることはない。試料加熱温度は $600\sim 800^\circ\text{C}$ である。

次に試料自体の清浄化の段階である。Crに含まれる主な不純物は軽元素である窒素(N)、炭素(C)、酸素(O)である。本研究で用いる試料の純度は99.999%であるが、重量比で示されているため、軽元素の量はほとんど純度に反映されない。Crの場合、バルクに残留する不純物Nが試料加熱によって大量に表面に析出する。このような試料の場合、バルクに残留する不純物全てを除去することは非常に時間と手間がかかる。そこで過去の研究から清浄化に成功したKlebanoffらの例[37]を参考にした。表面不純物としてN、C、Oのみが確認される状態で、試料を 700°C まで加熱し、表面に析出するNをイオン衝撃によって随時削り取る(イオン加速電圧 $1500\sim 2000\text{V}$ 、イオン電流 $10\sim 15\mu\text{A}$)。この方法による清浄化を連続で4週間行う。表面に析出するNの量に減少の傾向を把握し、さらに同様な方法により試料温度 800°C で行う。この方法により表面の析出するNの量はオージェ電子分光により検出できない程度に減少する。オージェ電子分光によるN量の見積もりと低速電子回折パターンとの関連をそれぞれ図4.1と図4.2に示す。このような相関関係はSTMの実験でも確かめられている[60]。

Nが析出しなくなるとCとOのどちらかが表面に析出してくる。試料表面にCが確認された場合、Oガスを導入し($1 \times 10^{-6} \sim 10^{-8}\text{mbar}$ 台)、試料加熱($650\sim 800^\circ\text{C}$)を行う。酸素は活性化した炭素と結びつきやすく試料表面から炭素を取り除く。試料表面にOが確認された場合、イオン衝撃により取り除く。このような過程を繰り返し行う。注意すべき点としてオージェ電子分光による不純物量が検出できない程度であっても、微量に残留する不純物N、C、Oの総量によって低速電子回折パターンは $c(2 \times 2)$ で有る場合があるこ

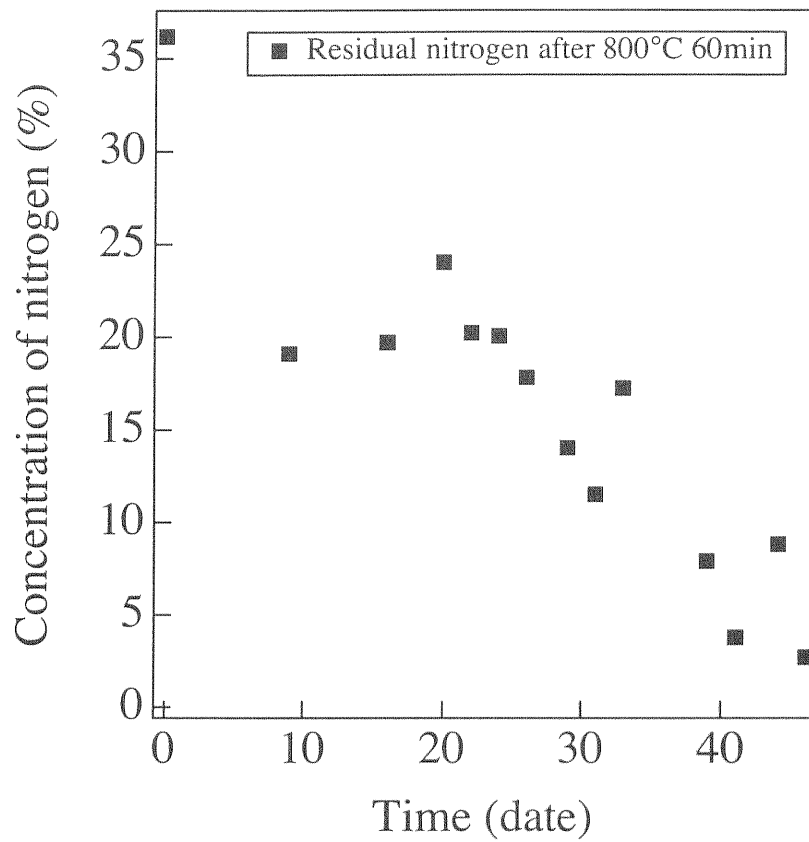


図 4.1: 表面析出の窒素量（AES 比）と清浄化実行時間の関係

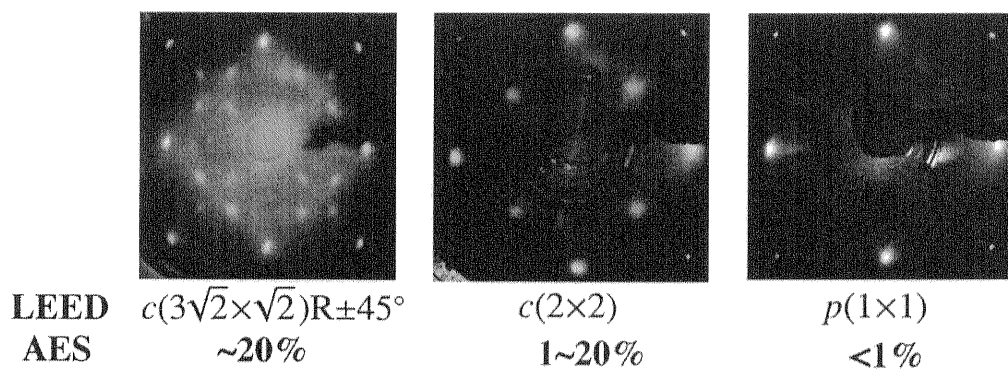


図 4.2: AES で見積もられる N 量と LEED パターンの関係

とである。特にOのオージェピークはCrのオージェのメインピークと重なるため、微量の見積もりが困難である。

清浄化の結果、オージェ電子分光による不純物量が検出できない程度にあり、低速電子回折パターンが $p(1\times 1)$ であることが確認できたなら、角度分解光電子分光スペクトルの検証を行う。角度分解光電子分光による清浄表面のスペクトルはKlebanoffら[37]及びGewinnerら[61]によって示されており、6eV付近の不純物ピークがないことや表面準位の形状及び強度を比較することで、清浄表面の確認を行う。例としてKlebanoffらのスペクトルを図4.3に示す。図4.3中の1と2が表面準位である。このような条件が満たされない場合は再び清浄化プロセスを繰り返し行う。以下では上記の過程で評価したCr(001)の清浄表面をCr(001)表面と記す。

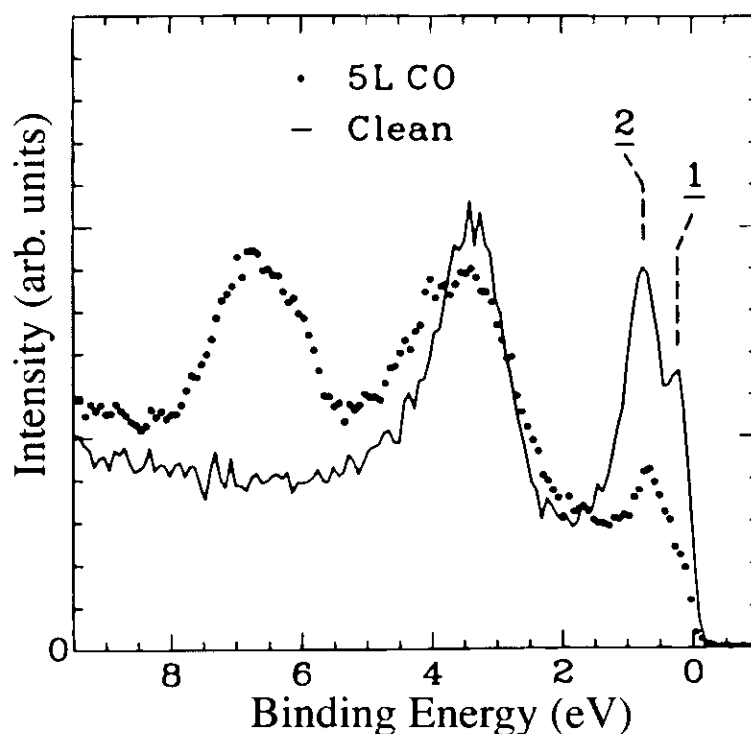


図 4.3: Klebanoff らのスペクトル [37]。Cr(001)の清浄表面（実線）とCO吸着表面（破線）、 $h\nu=21.2\text{eV}$ 、垂直放出。

4.4 測定条件

本研究における測定諸条件を表4.1にまとめた。仕事関数の測定及び二次電子の測定においては分解能を低くし、試料には-9Vの電位をかける。

	He I 共鳴線	BL-11C,18A,20A	BL-19A
測定試料温度	室温		
測定時の真空度	$<2 \times 10^{-9}$ mbar	$<2 \times 10^{-10}$ mbar	
全エネルギー分解能	150 meV		300 meV
角度分解能	$\pm 1^\circ$		$\pm 3^\circ$

表 4.1: 測定条件

4.5 スピン分解測定

スピン分析のためには試料に残留磁化を与える必要がある。磁性体には磁区が存在するため、測定前に外部磁場を引加し、単一磁区の状態に近づけるのである。実験では銅線 ($\phi 2\text{mm}$) を用いて製作したヘルムホルツコイルをチェンバーに導入し、コンデンサバンクシステムによる放電電流による磁場 ($\sim 1\text{T}/50\mu\text{sec}$ [65]) を利用して磁化を行う (図 4.4)[63]。磁化方向は Cr の容易磁化軸である [010] (立方対称であるため三軸同一) であり、LEED を用いて方向を決定する (図 4.5)。

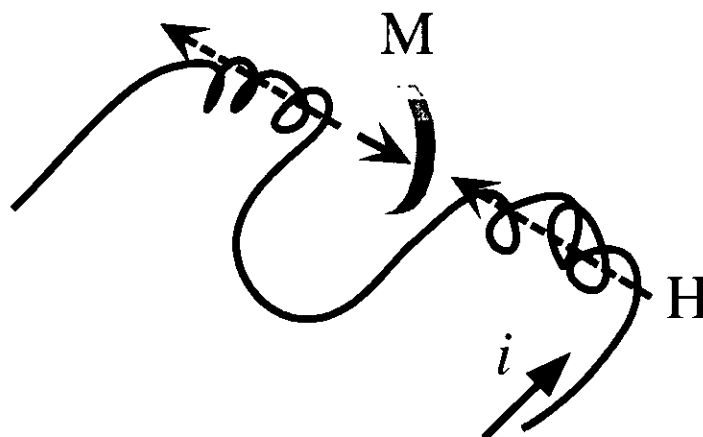


図 4.4: ヘルムホルツコイルによる磁化方向

装置固有の非対称性を打ち消すために、測定を前半と後半に分け、測定の間で磁化の反転を行う。スピン偏極度の誤差は $\pm 1\%$ 程度を目安とし、測定時間は二次電子の測定において 1 時間半、高分解能測定において 12 時間程度である。表面の不純物の影響は避けることはできないので、測定後のオージェスペクトル及び LEED による表面評価を行う。

なお、本実験における不純物及び吸着量の見積もりはすべてオージェピーク比から感受率を考慮して求めている。例えば、酸素吸着量 (C_O) は以下の式で与えられる。

$$C_O = 100 \times \frac{I_O/S_O}{I_O/S_O + I_{CR}/I_{CR}} \quad (4.1)$$

ここで I_O 及び I_{CR} は、酸素 ($E_K=510\text{eV}$) 及び Cr ($E_K=531\text{eV}$) のオージェピークの強度である。また S_O 及び S_{CR} は入射電子の運動エネルギーが 3keV の時の感受率 $S_O=1.2571$ 及

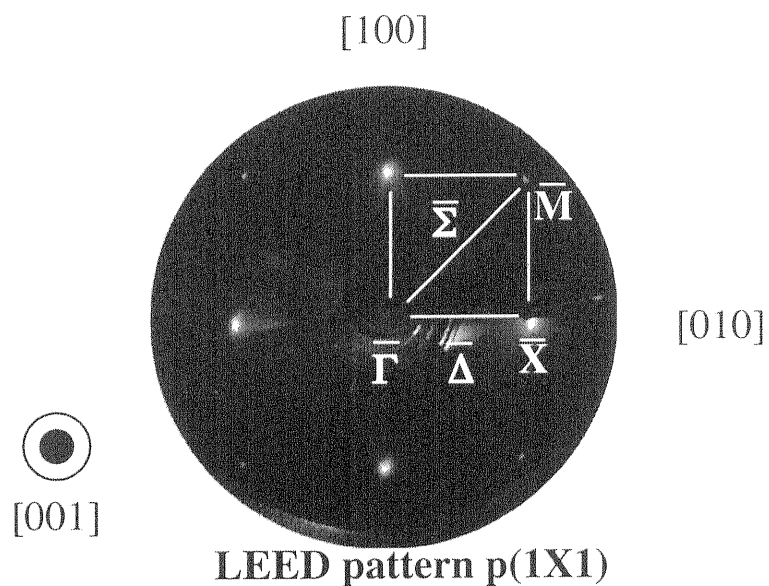


図 4.5: LEED パターンと鏡映面

び $S_{CR}=1.5052$ である。ちなみに炭素、窒素の場合も同様に、炭素 $I_C(E_K=275\text{eV})$ 、窒素 $I_N(E_K=389\text{eV})$ であり、感受率は $S_C=0.6143$ 、 $S_N=1.2184$ である [64]。

一般的に金属薄膜量の定義としては、Monolayer(ML)がよく用いられる。ML とは基板表面の原子数と等しい数の原子が表面に秩序配列している状態を示す。オージェスペクトルと LEED によって ML を測定することは出来ないが、仕事関数の変化、バンド分散および光電子放出強度の変化を組み合わせることで、評価出来る場合がある。

第5章 角度分解光電子分光による Cr(001)表面の電子状態

5.1 表面評価

まず得られた Cr(001) 表面のオージェスペクトルの一例を図 5.1 に示す。また試料温度 350°C において 10^{-8} mbar (~ 0.01 Langmuir; $1\text{L}=1.0\times 10^{-6}\text{Torr}\cdot\text{sec}$) 単位の酸素導入を行うことによる LEED パターンの変化を図 5.2 に示す。LEED パターンはわずかな酸素吸着により Cr(001) 表面の $p(1\times 1)$ 構造から $c(2\times 2)$ 構造に変化する。 $c(2\times 2)$ 構造から $p(1\times 1)$ 構造に変化する酸素吸着量はオージェピーク比で 7% 付近である。 $c(2\times 2)$ 構造のセンタースポット強度は酸素吸着量 3% 付近で強くシャープであり、その前後では弱く、ぼやけたスポットである。オージェピーク比による酸素吸着量の見積もりと仕事関数の変化を図 5.3 に示す。仕事関数は $c(2\times 2)$ 領域で減少し、 $p(1\times 1)$ 領域で上昇する傾向となる。酸素吸着による仕事関数の変化は過去の実験結果 [71] とも矛盾しない。仕事関数の変化は、表面における酸素吸着の位置によって説明することが出来る。すなわち、酸素吸着 $c(2\times 2)$ 領域における吸着は、Cr(001) 表面の四回対称点である 4 hollow site で起こる。このことは表面との強い相互作用を意味し、表面電子双極子を小さくする。また $p(1\times 1)$ 領域では、1ML を形成するために、表面との相互作用が弱くなっているためと考えられる。そこで以下ではオージェピーク比で 7% を 1ML とみなす。

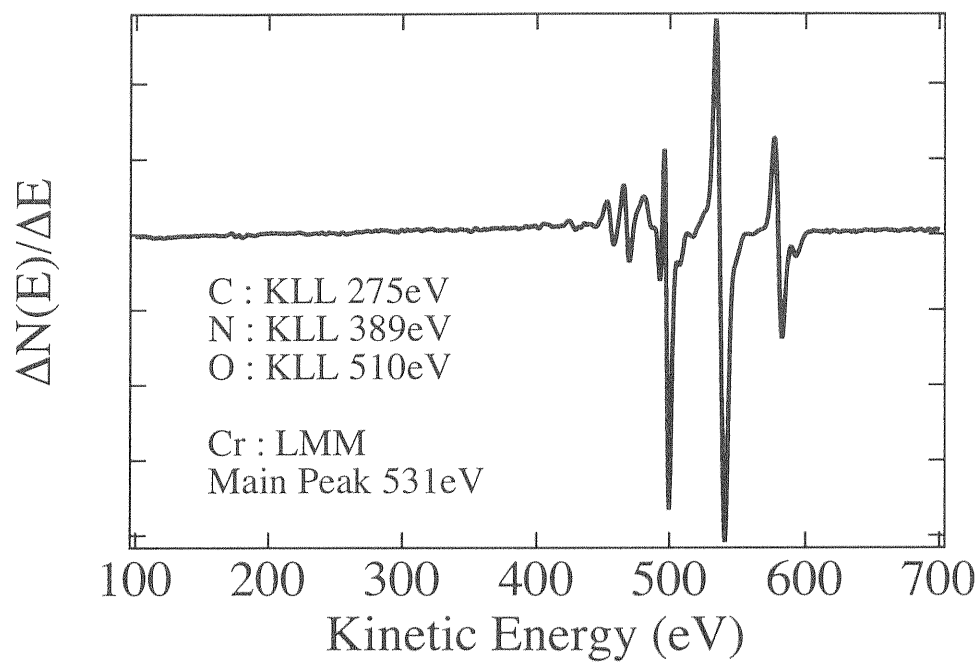


図 5.1: Cr(001) 表面のオージェ電子スペクトル (入射電子エネルギー 3keV)

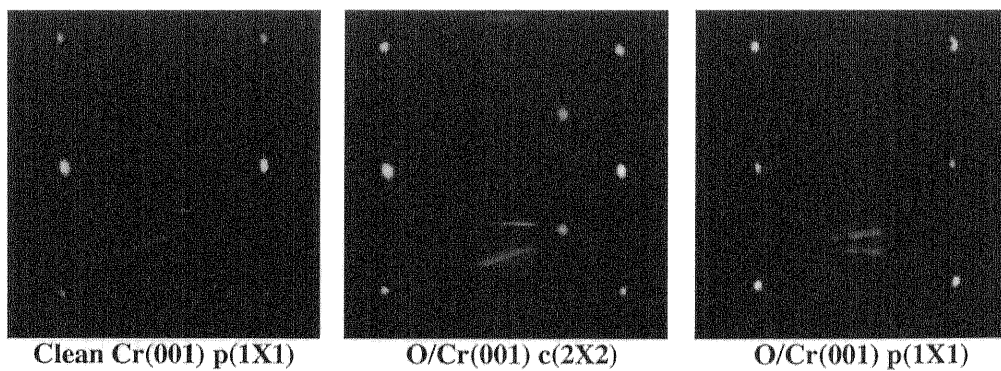


図 5.2: 酸素吸着による Cr(001) 表面における LEED パターンの変化 (入射電子エネルギー 104eV)

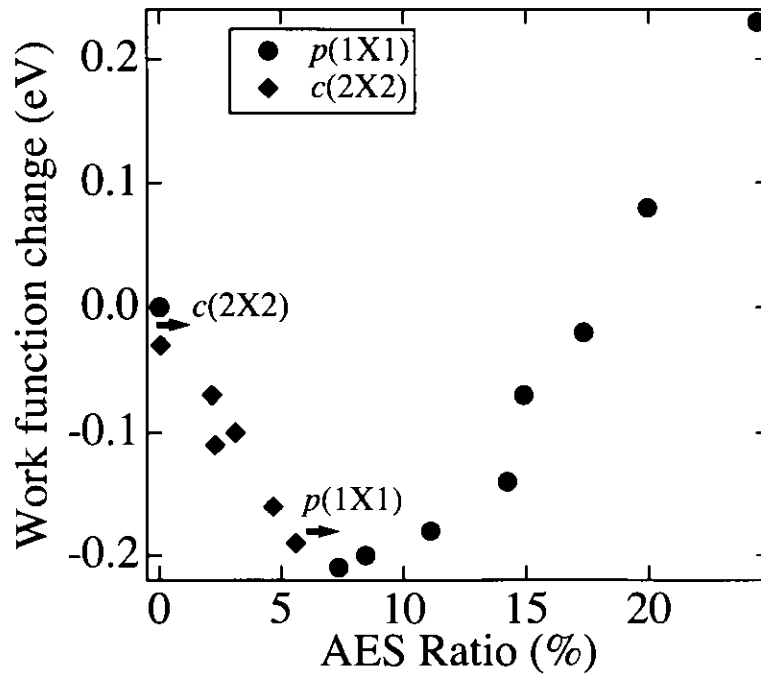


図 5.3: 酸素吸着による Cr(001) 表面の仕事関数の変化

5.2 実験結果

角度分解光電子分光による実験結果について説明する。垂直放出における酸素吸着によるスペクトルの変化を図 5.4 に示す。図 5.4 横に示した帯の色は、黒色が $p(1 \times 1)$ 構造、灰色が $c(2 \times 2)$ の LEED パターンに対応する。

酸素吸着によって現れる 5~7eV 付近の構造は酸素 $2p$ に起因した構造と考えられる。 $E_B=1\text{eV}$ までの部分を図 5.5 に示す。図 5.5 に記した Cr(001) 表面の $A(E_B=0.2\text{eV})$ 及び $B(E_B=0.5\text{eV})$ は酸素吸着によりスペクトル強度が著しく減少する。ここで過去の実験において最も信頼できる Klebanoff[37] らの Cr(001) 表面のスペクトル図 4.3 と比較すると、結合エネルギー及び吸着による強度変化は Klebanoff ら [37] の評価した表面準位 1 及び 2 にそれぞれ一致する。したがって Cr(001) 表面の A 及び B は、表面酸素吸着による強度の減少から表面準位であると考えられる。

また O/Cr(001) で現れた $C(E_B=0.7\text{eV})$ は、IML の酸素吸着でスペクトル強度が最大であり、界面準位であると考えられる。そこで A, B と C について、バンド分散及び電子軌道の対称性について検証する。

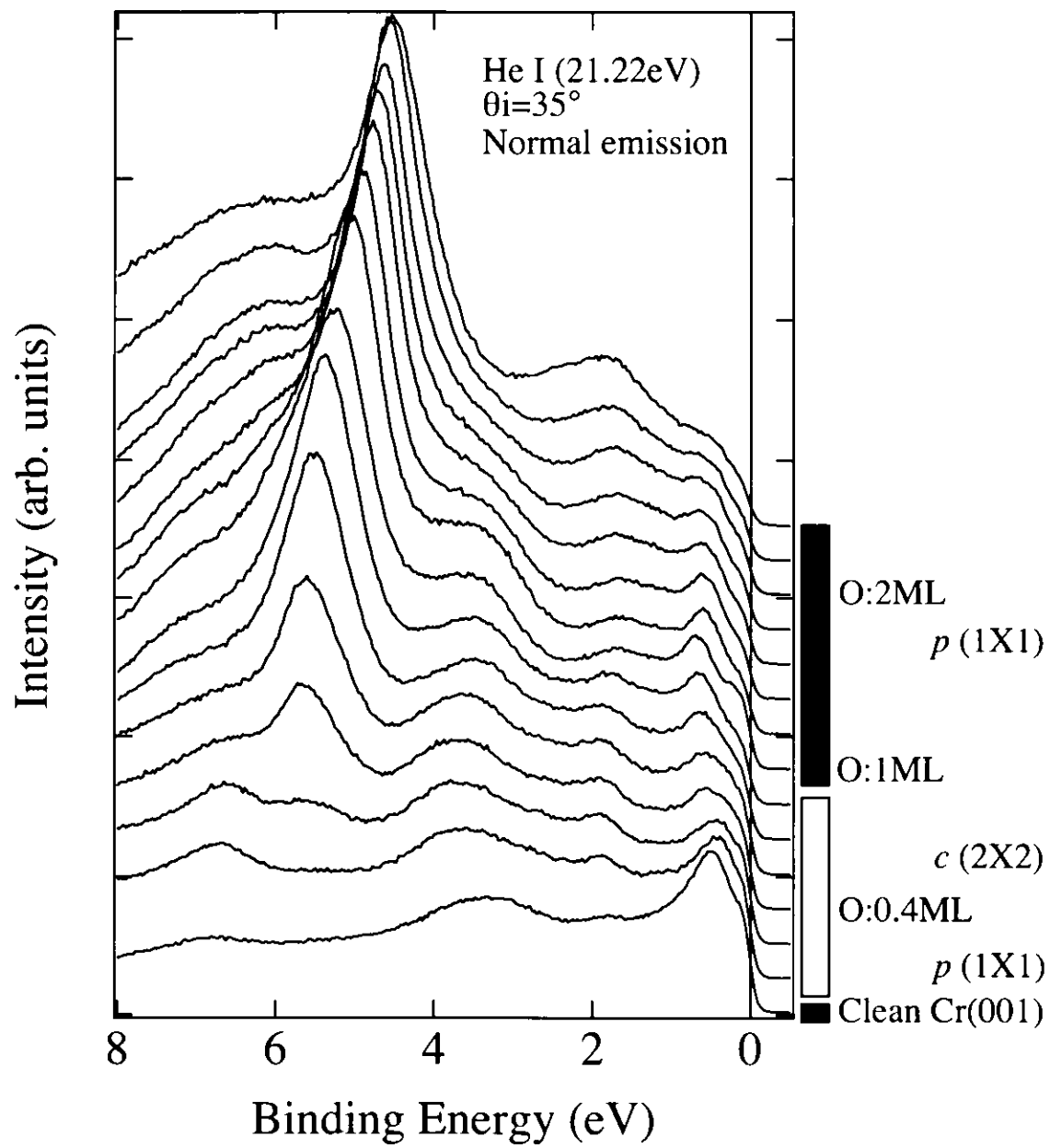


図 5.4: 酸素吸着によるスペクトルの変化 (He I:21.22eV)

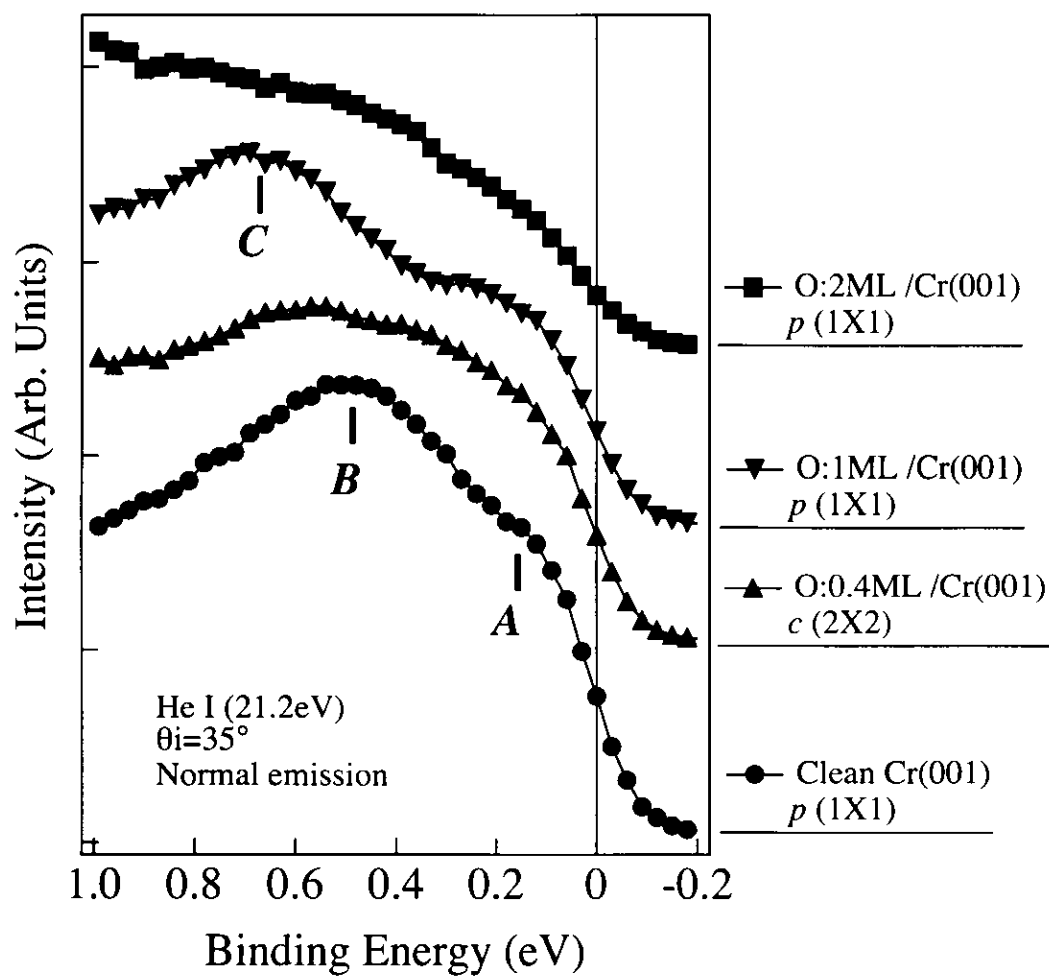


図 5.5: 酸素吸着によるスペクトルの変化 (He I:21.22eV)

5.2.1 Cr(001)の表面準位

励起光のエネルギーを変化させて、酸素吸着によるスペクトル強度の変化を調べた。これはバルク準位であっても、表面状態の変化によって強度が変動することがあるからである。励起光エネルギー 20、21.22、24eV を用いた *A* 及び *B* のスペクトル強度の変化を図 5.6 に示す。*A*、*B* はともに表面の酸素吸着によって、その強度が大きく減少している。

また励起光のエネルギーを変化させることにより、表面垂直方向の *k* 分散を調べた。励起光エネルギー 18~24eV を用い、入射角 (θ_i) 35° で、垂直放出において測定された光電子スペクトルを図 5.7 に示す。図 5.7 において *A* はフラットなバンドを形成している。したがって *A* は表面準位である。一方、*B* は 0.4~0.7eV の間を 0.3eV 幅の分散をもつ。さらに励起光エネルギー 16~80eV を用いて、スペクトル強度の励起光エネルギー依存性を測定した。 $E_B=0\sim 1\text{eV}$ の範囲のスペクトル積分強度をスペクトル強度として、CIS を図 5.8 を示す。図 5.8 によると、励起光エネルギーが 44eV で Off resonance、48eV で On resonance であるような 3*p*-3*d*(~45eV) 共鳴構造を示している。同様の実験が Kaurila[66] らによってより詳細に行われており、我々の結果と良く一致する。したがって *A* 及び *B* は Cr3*d* 電子に起因する構造である。

ここで励起光に直線偏光を用いた場合の電子軌道対称性選択則から始状態の対称性を調べた。(001) 面において垂直放出に寄与する対称性は Δ_1 及び Δ_5 に限られる。図 5.9 に垂直放出スペクトルの入射角依存性を示す。励起光エネルギーは 20 と 21.22eV で測定した。入射角は 35° と 60° で、それぞれ Δ_5 と Δ_1 に対応する構造を反映する。この結果によると、*A* は Δ_1 対称性である。一方、*B* のスペクトル構造は励起光エネルギーによって変化し、その対称性を明確にできない。これは *B* が Δ_1 と Δ_5 の混成状態となっているためと考えられる。そこで鏡映面に対する電子軌道対称性選択則を用いて、更なる対称性の分離を行った。

図 5.10 は鏡映面 $\bar{\Delta}$ に対して、偶対称及び奇対称配置にした放出角 (θ_e) において測定したスペクトルを示す。励起光エネルギーは 21.22eV (左図) と 24eV (右図) を用い、 θ_i は 35° のままで測定した。鏡映面 $\bar{\Delta}$ に対して *A* は偶対称性をもつフラットなバンドであり、入射角依存性(図 5.9) から求められた Δ_1 対称性であることと相反しない。一方、*B* は θ_e の増大とともに分離され、ほとんど分散しない偶対称な Δ_1 準位 (B_e) と高結合エネルギー側へと分散する奇対称な $\Delta_5(B_o)$ という二準位から形成されている。

そこで改めて B_e 及び B_o の表面の酸素吸着によるスペクトル強度の変化を調べた。図 5.11 に B_e 及び B_o の酸素吸着に対するスペクトル強度の変化を示す。図 5.11 は励起光エネルギー 21.22eV を用いた場合の $\theta_e=4^\circ$ のスペクトルにおいて、比較した結果である。 B_e は酸素吸着によりその強度が著しく減少していることから、表面準位である。一方、 B_o は酸素吸着による強度の変化がほとんどないため、表面状態に依存しないバルク準位である。

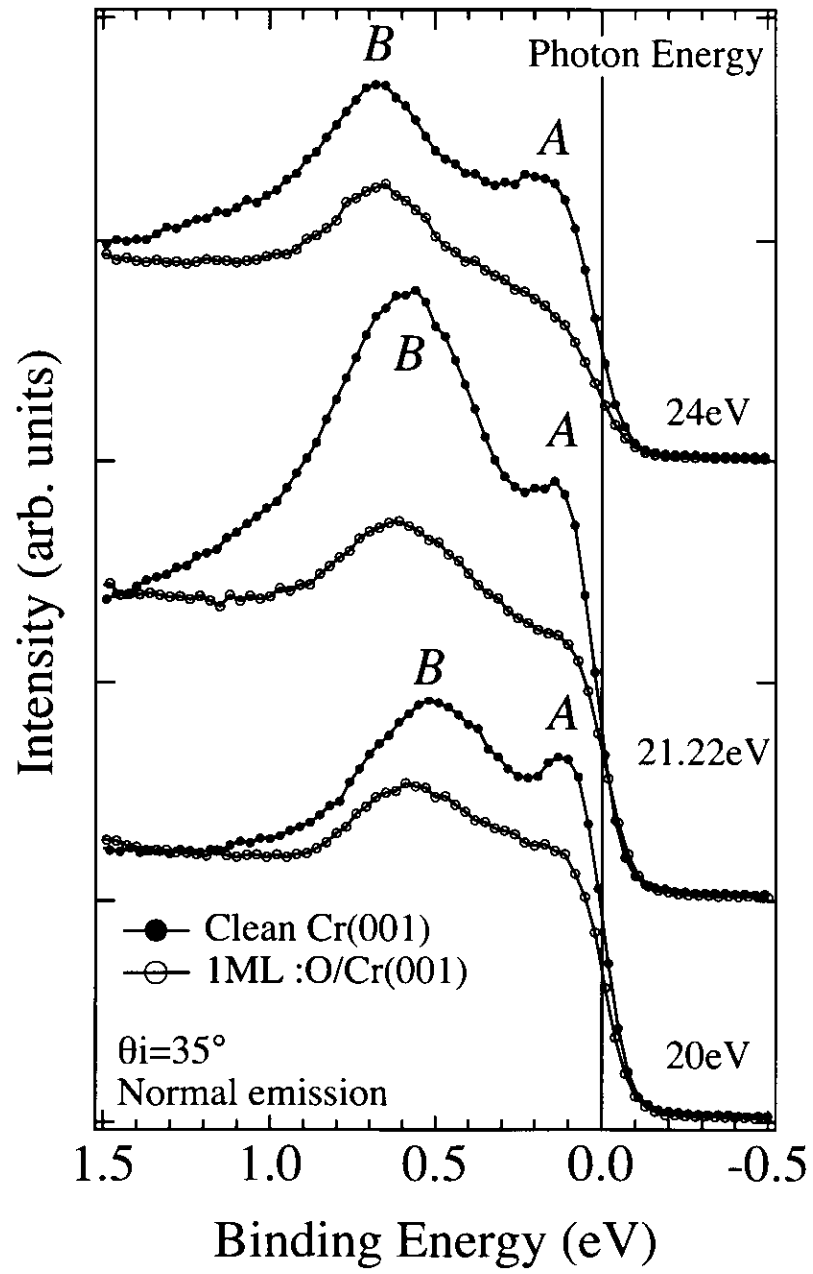


図 5.6: 酸素吸着によるスペクトルの変化 (BL-11C)

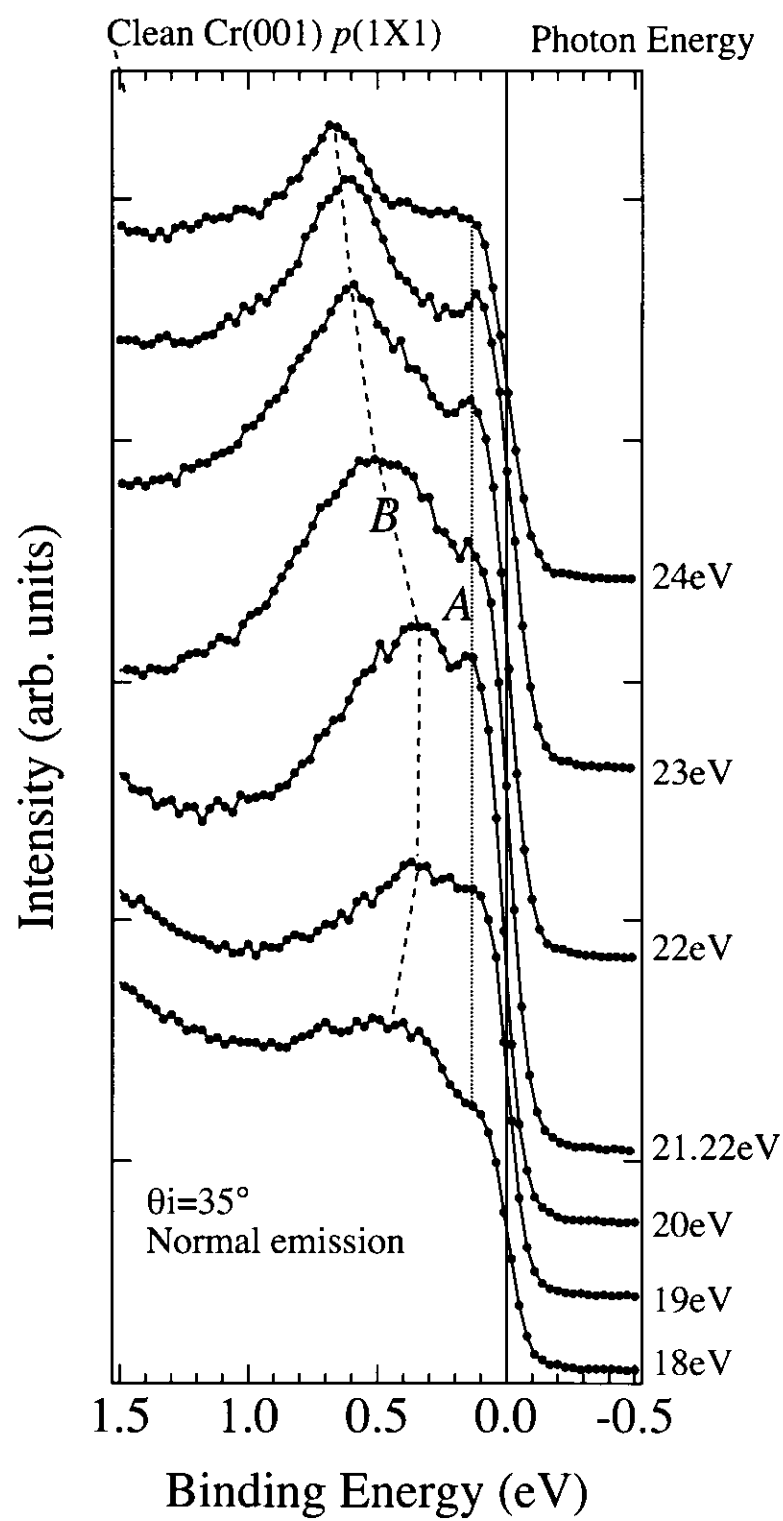


图 5.7: k 垂直分散 (BL-11C)

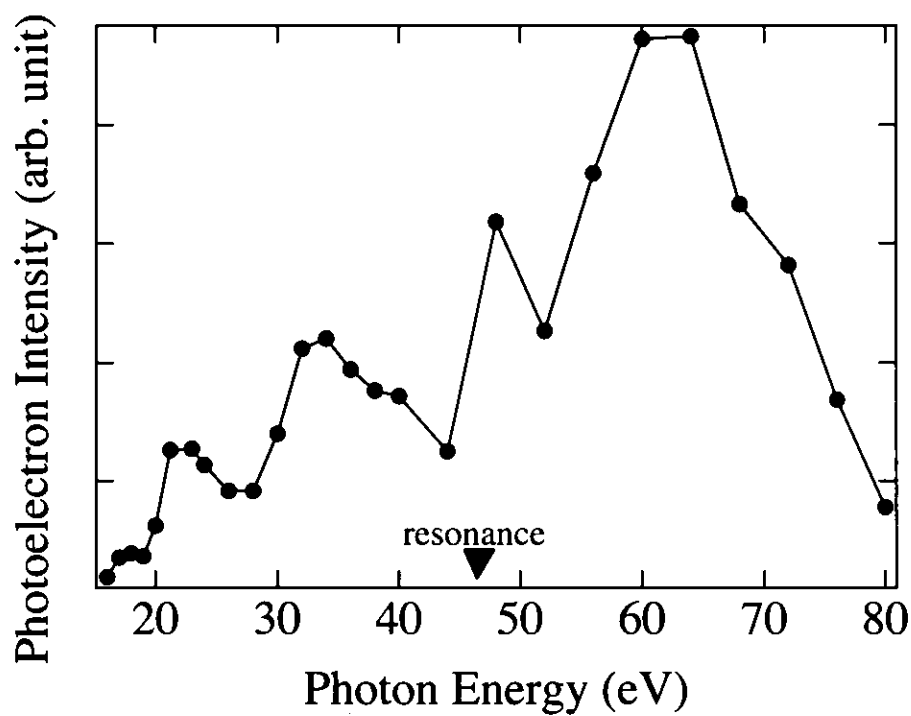


図 5.8: CIS スペクトル (縦軸は $E_B=0\sim 1\text{eV}$ の積分強度)

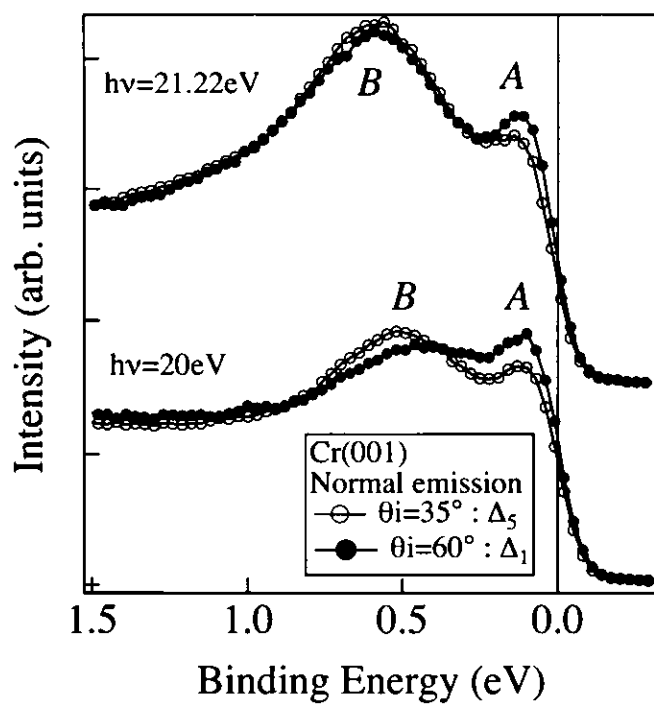


図 5.9: 垂直光電子放出における入射角依存性 (BL-11C)

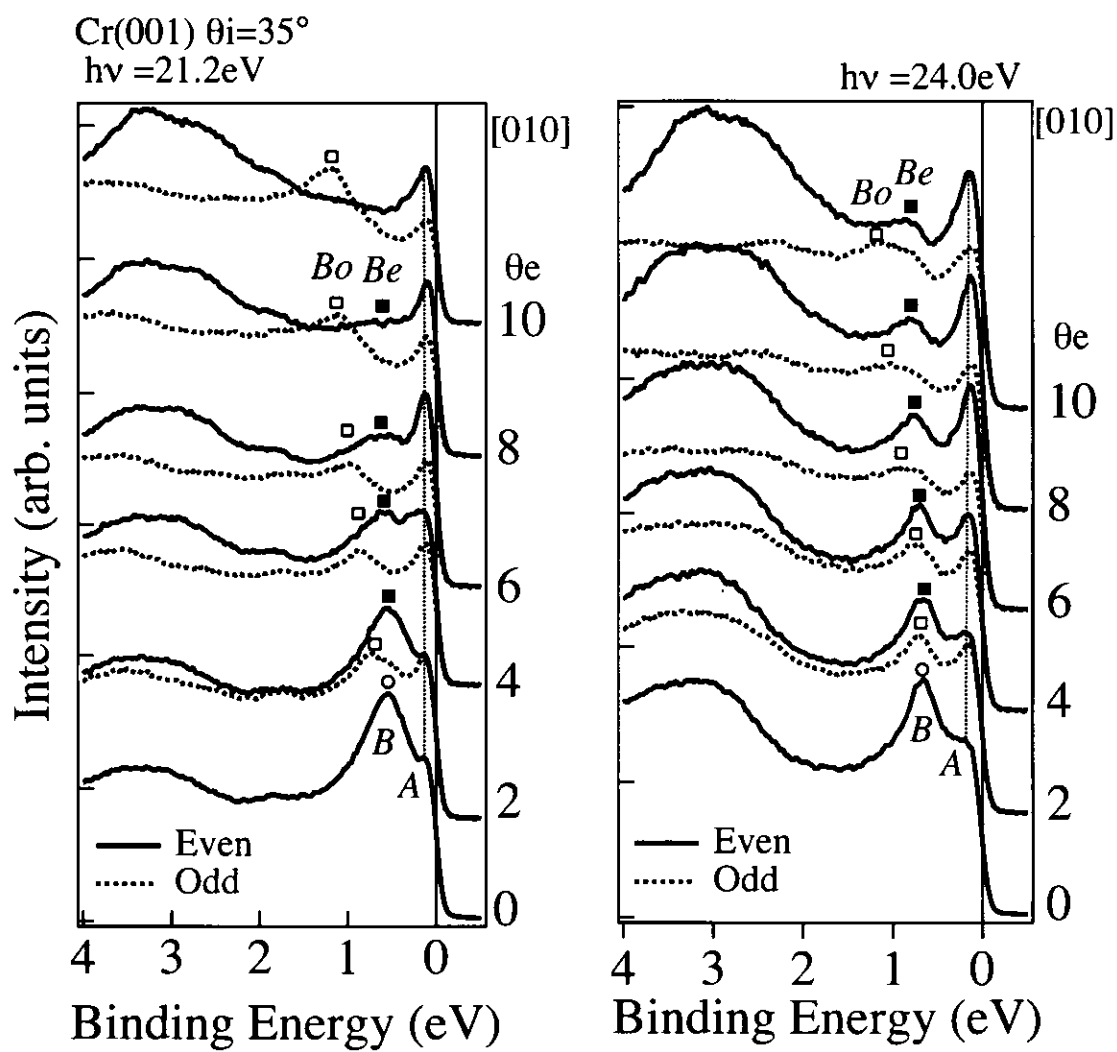


図 5.10: 表面垂直な鏡映面 $\bar{\Delta}$ に対して偶対称 (実線) 及び奇対称 (点線) 配置にした放出角依存性スペクトル (BL-11C)

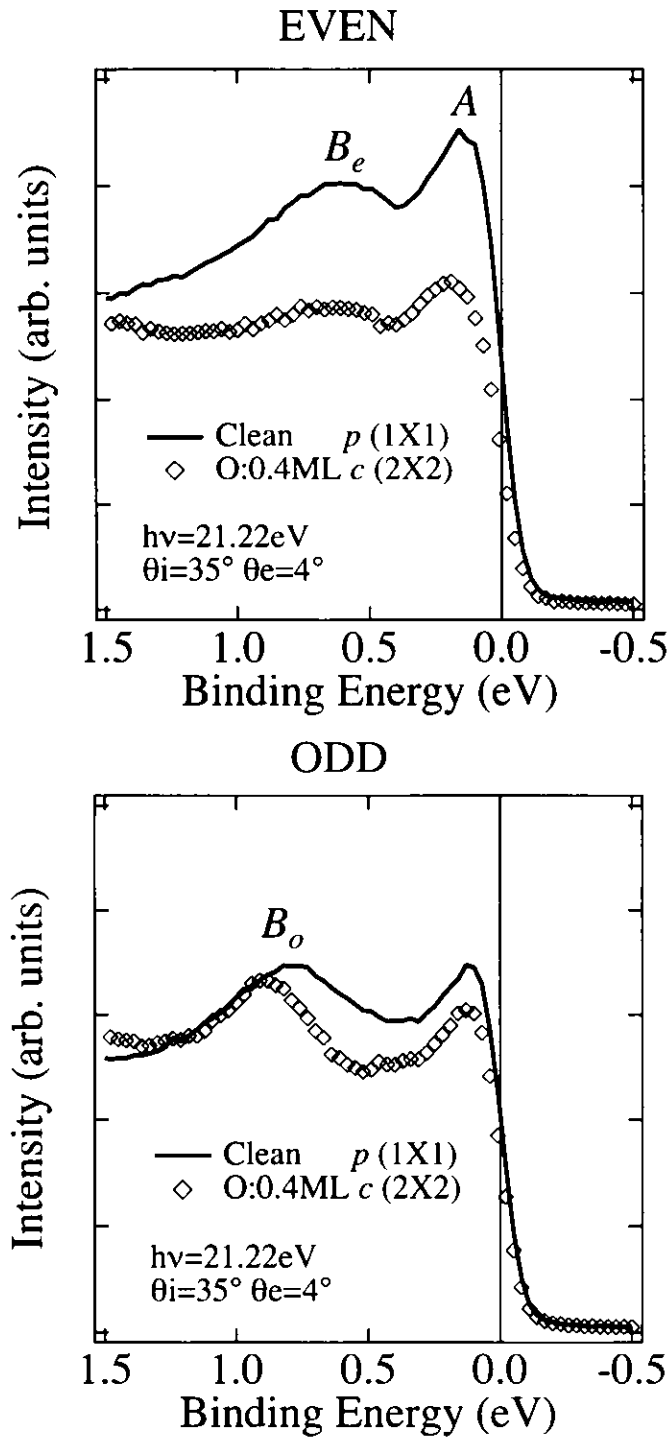


図 5.11: B_e 及び B_o の酸素吸着に対するスペクトル強度の変化 (BL-11C)

5.2.2 O/Cr(001)の界面準位

続いて、表面の酸素吸着によって見出された C について、界面準位の可能性を実験によって検証した。まず、励起光のエネルギーを変化させることにより、表面垂直方向の k 分散を調べた。励起光エネルギー 18~24eV を用い、 $\theta_i=30^\circ$ で測定した垂直放出スペクトルを図 5.12 に示す。この結果によると、 C は表面垂直方向においてフラットなバンドを形成している。

次に $\bar{\Delta}$ 鏡映面に対する偶対称及び奇対称配置において測定したスペクトルの酸素吸着依存性を図 5.13 に示す。励起光エネルギー 21.22eV を用い、 $\theta_e=4^\circ$ におけるスペクトルの強度を比較している。また図 5.14 に O/Cr(001) の偶対称と奇対称配置のスペクトル強度の比較を示す。これらの結果によると、 C は $\bar{\Delta}$ 鏡映面に対して奇対称な始状態に起因する。

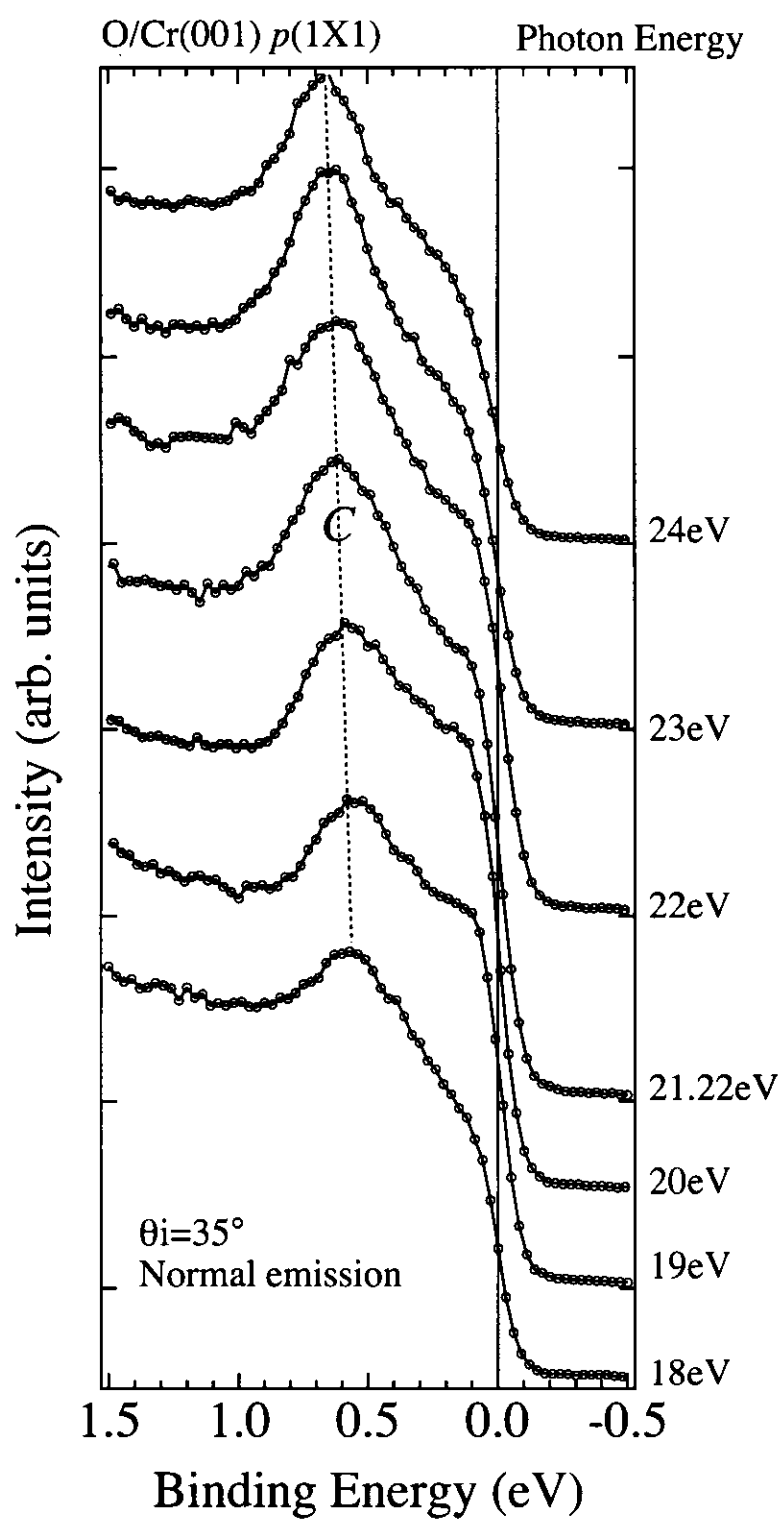


図 5.12: O/Cr(001) の k 垂直分散 (BL-11C)

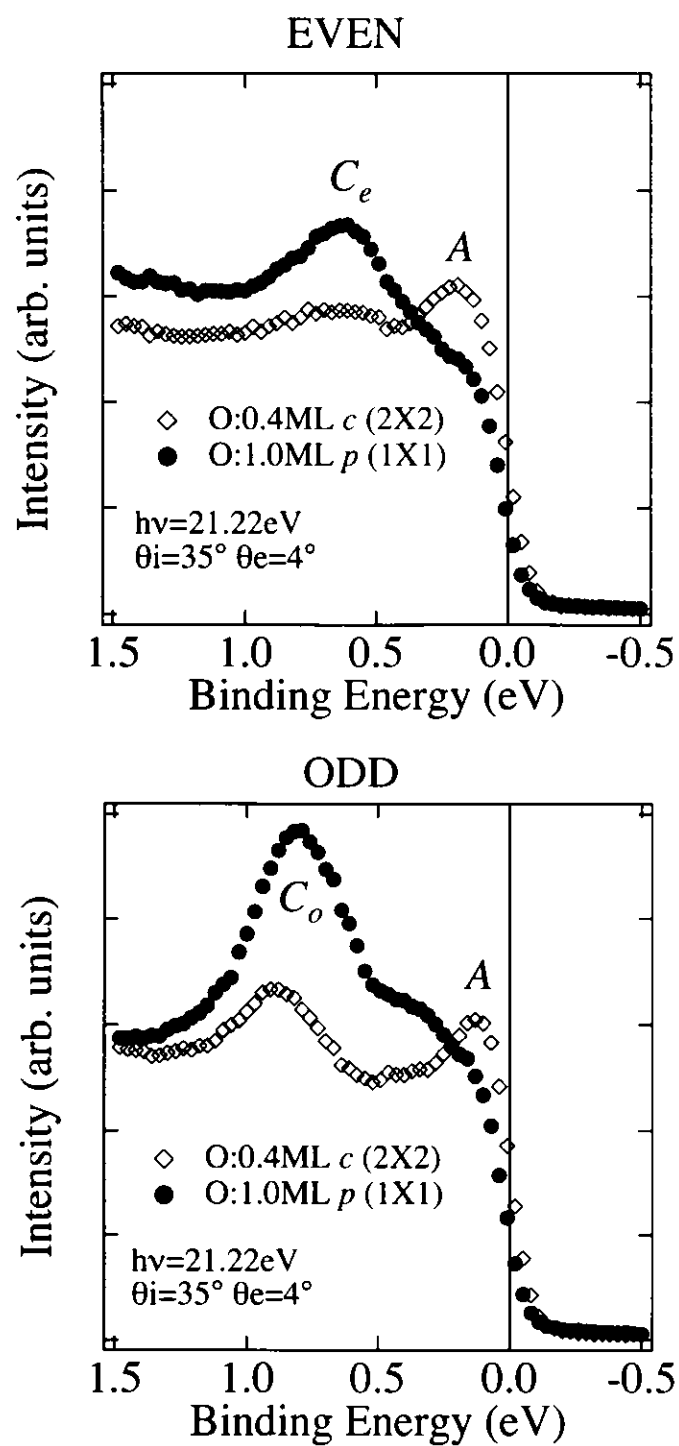


図 5.13: $\bar{\Delta}$ 鏡映面に対して偶対称及び奇対称配置における酸素吸着に対するスペクトル強度の変化 (BL-11C)

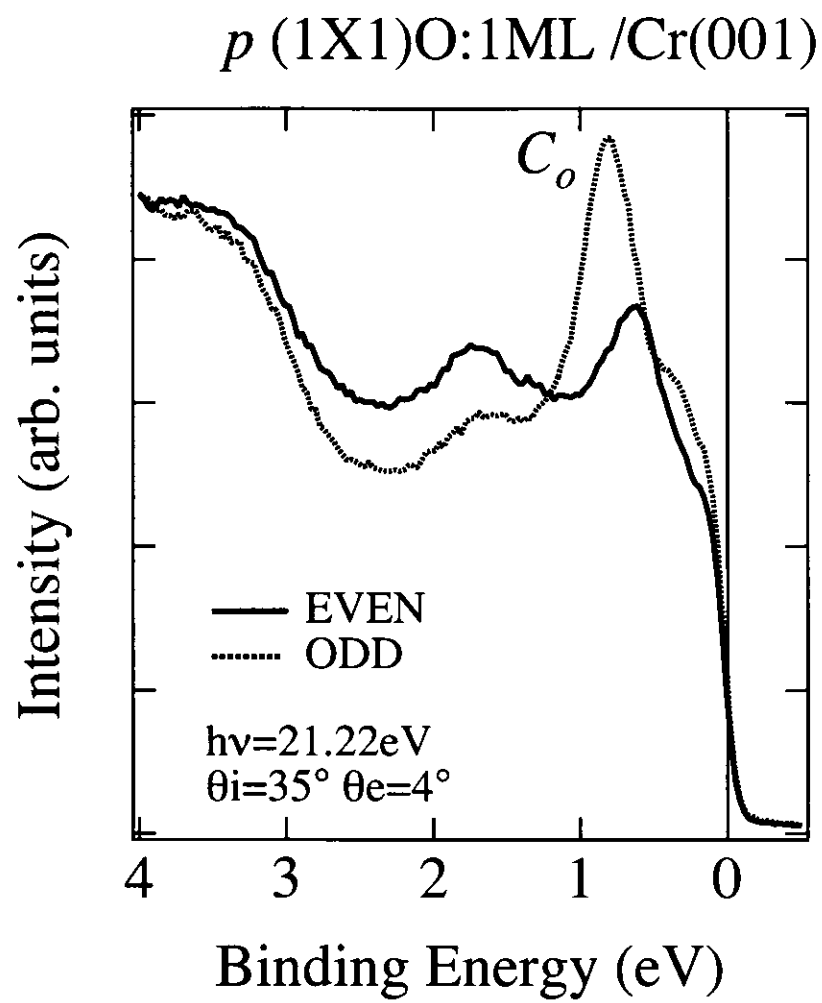


図 5.14: O/Cr(001) の偶対称と奇対称配置のスペクトル強度の比較 (BL-11C)

5.3 考察

5.3.1 Cr(001) 表面

Cr(001) 表面において見出された A 及び B_e は表面準位であり、そのバンド幅は表面垂直方向と平行方向の分散において非常に小さい。そのため表面準位は非常に局在していると考えられる。このようなフェルミ準位に近いエネルギーで、表面準位による高い状態密度を形成することは、ストナー条件を満たすような表面の強磁性が発現している可能性を示すものである。

また、表面準位 A 及び B_e の始状態の対称性は Δ_1 であり、交換分裂した Majority スピンと Minority スピン状態に対応する可能性がある。そこで表面準位 A 及び B_e を表面強磁性が実現される LSDA FLAPW による表面バンド計算 [8] と比較する。対称線 $\bar{\Delta}$ に偶対称な始状態 $\bar{\Delta}_1$ について図 5.15 に示す実線は Majority スピン、破線は Minority スピンのバンドである。図 5.10 に表面準位 A 及び B_e はグレイスケールで表している。表面準位 A 及び B_e は、エネルギー的に表面バンド計算と一致しない。また同じバンド計算から求められた図 5.16 に示す表面のスピンの依存した状態密度と比較しても、表面準位 A 及び B_e から期待される状態密度と異なる。

バンド計算との不一致には、バンド計算の間違いが考えられる。しかし、最近開発された GGA バンド計算でも、見積もられる磁気モーメントは FLAPW バンド計算と大きな差異はない。また図 5.17 に示すバルクのバンド計算との比較でも、我々の測定結果はバルクのバンドと対応するいくつかの構造を見出している。したがって、今回比較に用いた FLAPW のバンド計算はある程度信頼できる。

Fe(001) 表面における表面準位を表面のバンド計算と比較した過去の報告 [68] では、同じように大きな差異が見出されている。これは表面バンド計算が、本来表面共鳴準位のような状態を導いていることと関係があるのかもしれない。すなわち、本当の意味で表面にのみ局在するような表面準位は、バンド計算からは導くことはできない。FLAPW 計算では図 5.18 右に示すような、領域を三つに分けて、それぞれの波動関数が境界領域で一致するような解を求める。図 5.18 左に示す表面共鳴準位の波動関数 (SR) は、バルクの準位 (BULK) と区別することは厳密にできない。理論計算から求められる表面準位は、表面共鳴準位の表面層における振幅の大きなものを指し、その割合は任意である。図 5.15 に示したバンド計算では、その割合が 50% であることが示されている。このことから FLAPW バンド計算によって、真の表面準位 (SS) は求めることはできないと考えられる。

Clean Cr(001)

Majority Spin —
Minority Spin - - -

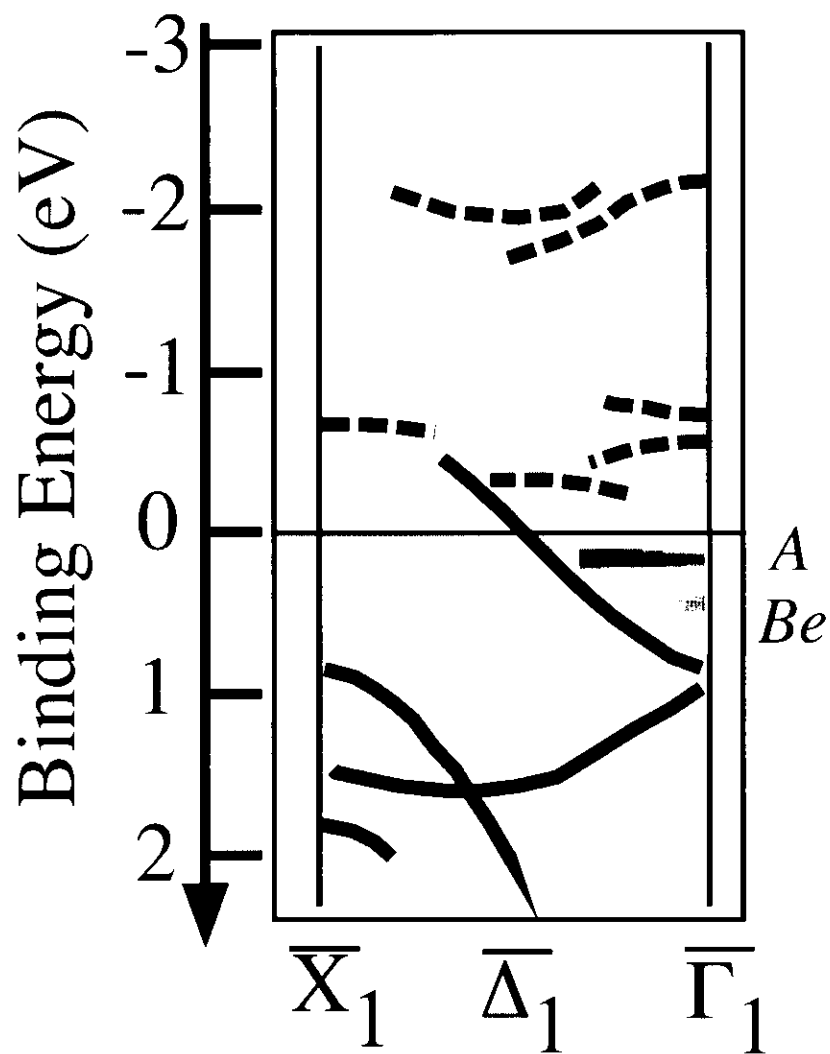


図 5.15: 図 5.10 の表面準位 A 及び B_e バンド (グレイスケール) と表面強磁性バンド計算 [8](破線) との比較

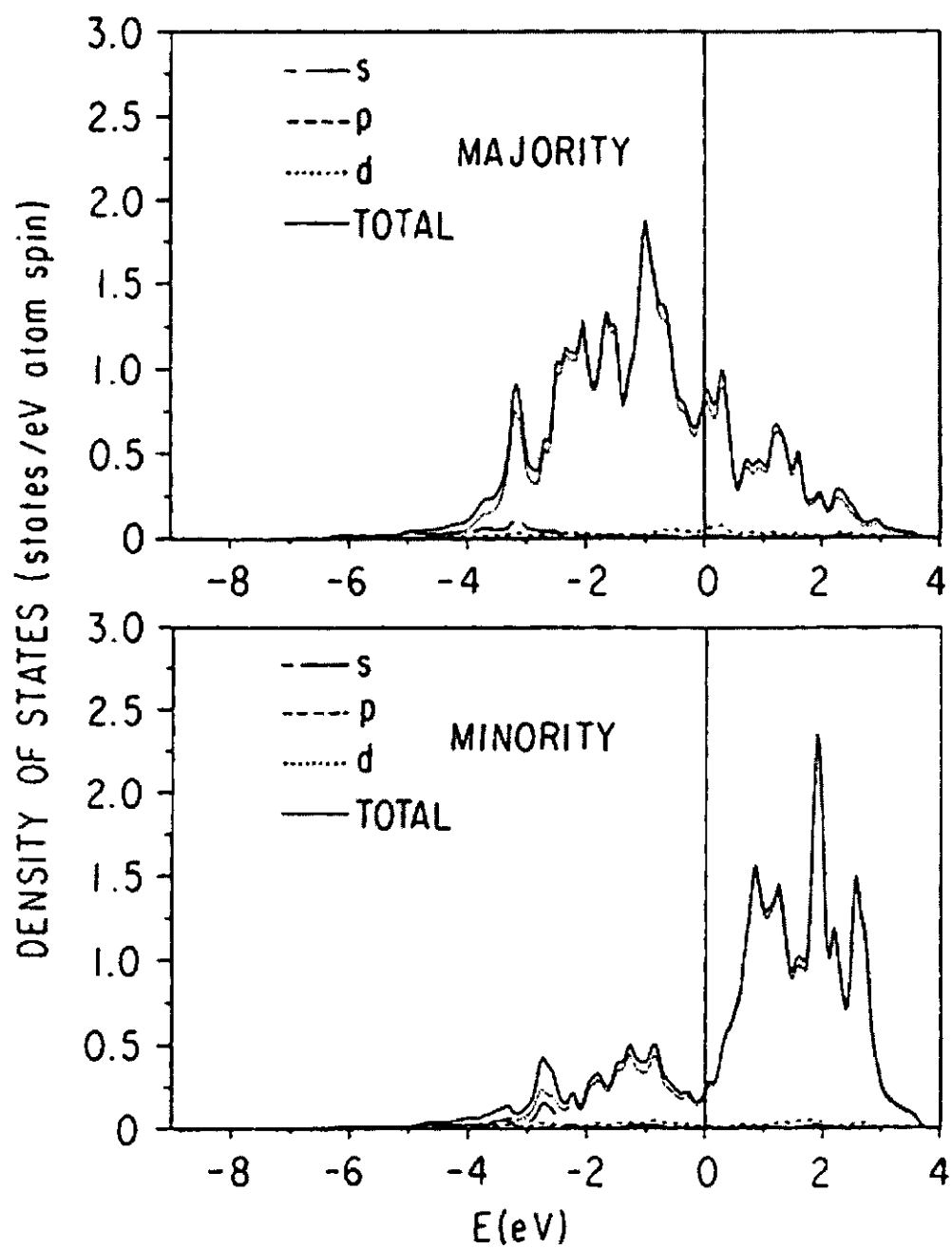


図 5.16: LSDA FLAPW バンド計算によって求められた表面のスピンに依存した状態密度 [8]

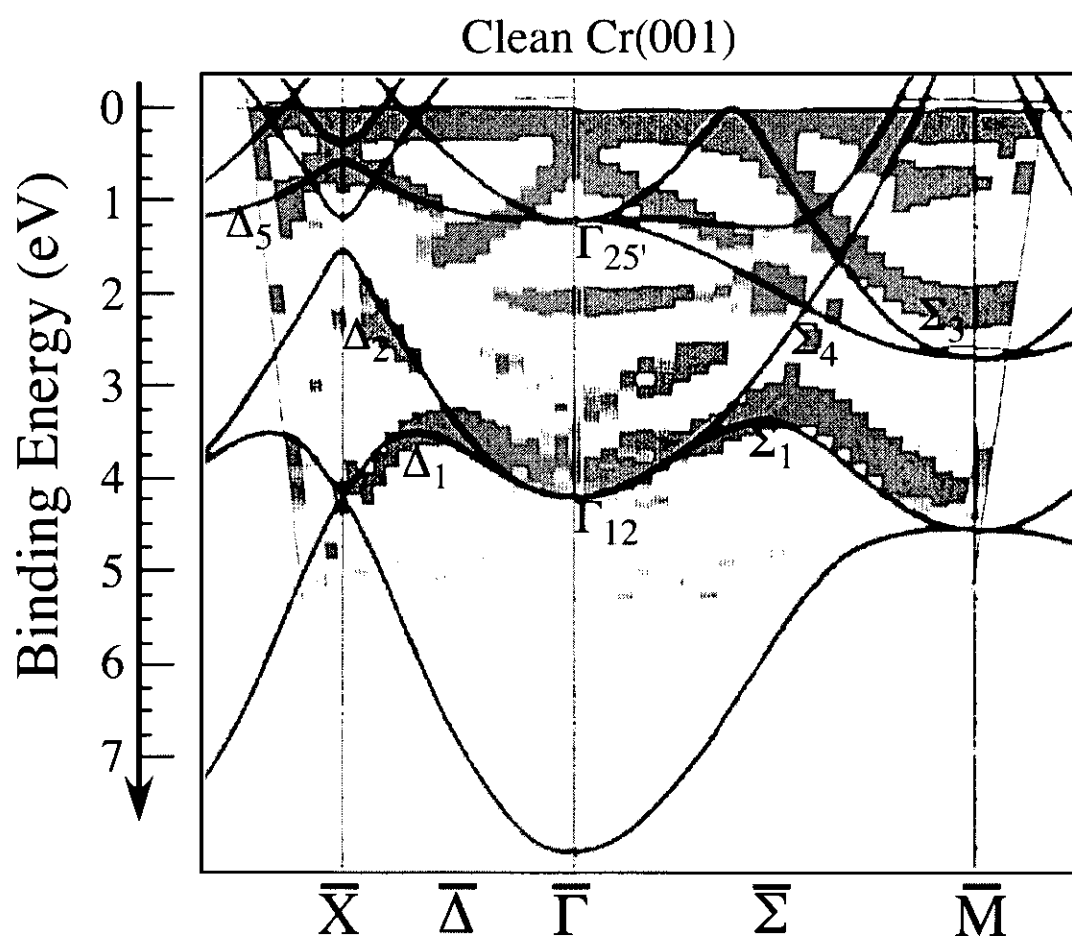


図 5.17: 実験 (He I:21.22eV) から得た価電子帯バンド構造 (グレイスケール) とバルクバンド計算 (実線) との比較 ($k_{\Gamma-X}=1.09\text{\AA}^{-1}$, $k_{\Gamma-M}=1.54\text{\AA}^{-1}$)

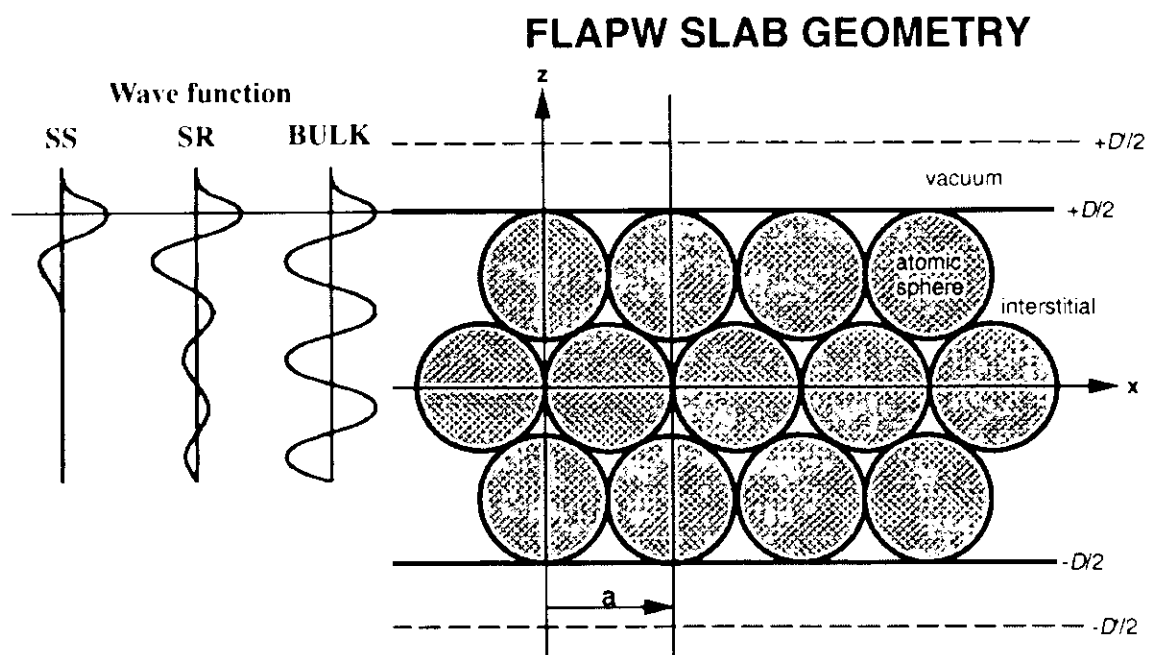


図 5.18: FLAPW バンド計算による領域 [69] (左図) とそれに対応する波動関数 [70] (右図)。SS:Surface State, SR:Surface Resonance state, BULK:BULK state

5.3.2 O/Cr(001)

Cr(001) 表面に酸素を吸着することによって現れた C は、界面準位であり、そのバンド幅は表面垂直方向の分散において非常に小さい。そのため界面準位は酸素と Cr が形成する界面という二次元領域に局在していると考えられる。このようなフェルミ準位に近いエネルギーで、界面準位による高い状態密度を形成することは、ストナー条件を満たすような表面の強磁性が発現している可能性を示すものである。

また、界面準位 C は鏡映面 $\bar{\Delta}$ に対して奇対称な始状態に起因する。Cr3d と O2p による混成準位を考えると、鏡映面 $\bar{\Delta}$ に奇対称性をもつものは、 $3d_{xy}-2p_y(\pi)$ 混成軌道であることが分かる（鏡映面 $\bar{\Delta}$ は xz 平面に対応）。さらに $p(1\times 1)$ O:1ML/Cr(001) の価電子帯バンド構造を図 5.20 に示す。界面準位 C のバンド分散は、 Γ 点を頂点として高結合エネルギー側への分散を形成している。したがって、界面準位 C は $3d_{xy}-2p_y(\pi)$ の結合軌道に対応する。

図 5.20 の $E_B=5\sim 7\text{eV}$ の構造について、 $p(1\times 1)$ 構造の 1ML-O2p の Tight-binding 計算 [61] と比較する。 $p(1\times 1)$ 構造の 1ML-O2p の Tight-binding 計算というのは、吸着子と基板との相互作用を無視して、孤立層としての吸着子間の相互作用だけを考慮する、という意味である。図 5.20 実線の計算結果は、O:1ML/Cr(001) の価電子帯バンド構造 $E_B=5\text{eV}$ 以上で良い一致を示す。このことは、 $E_B=5\text{eV}$ 以上では吸着子間の O2p による構造が形成されるのに対して、フェルミ準位付近では吸着子 (O2p) と基板 (Cr3d) との相互作用による界面準位 C が形成されていることを示す。

Eichler ら [9] の計算した吸着子と Cr3d 電子の電荷密度の変化によると、吸着子が酸素の場合、Cr3d _{x^2-y^2} 軌道（反結合準位）が占有され、表面再構成を引き起こす可能性を指摘している。Eichler ら [9] の示した Cr3d _{x^2-y^2} 軌道は、本論文（Cr と O の結合方向を x とする表示）における $3d_{xy}$ に対応する。したがって、Eichler ら [9] の指摘する O/Cr(001) における吸着表面内の結合力の低下による表面再構成を実現する可能性がある。

酸素吸着構造を原子モデルで図 5.21 に示す。図 5.21 は表面原子と酸素原子を大きい丸と小さい丸で表し、1ML は 4 回対称点の 4hollow site を埋め尽くすことを意味する。また Eichler ら [9] らの座標表示（Cr 原子の結晶場）と本論文における座標表示（Cr と O の結合方向を x とする表示）をそれぞれ記した。

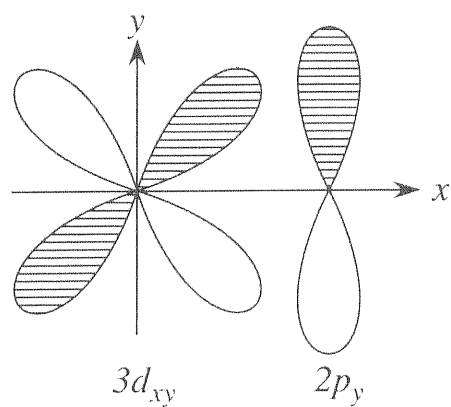


図 5.19: Cr $3d_{xy}$ と O $2p_y(\pi)$ の混成結合軌道

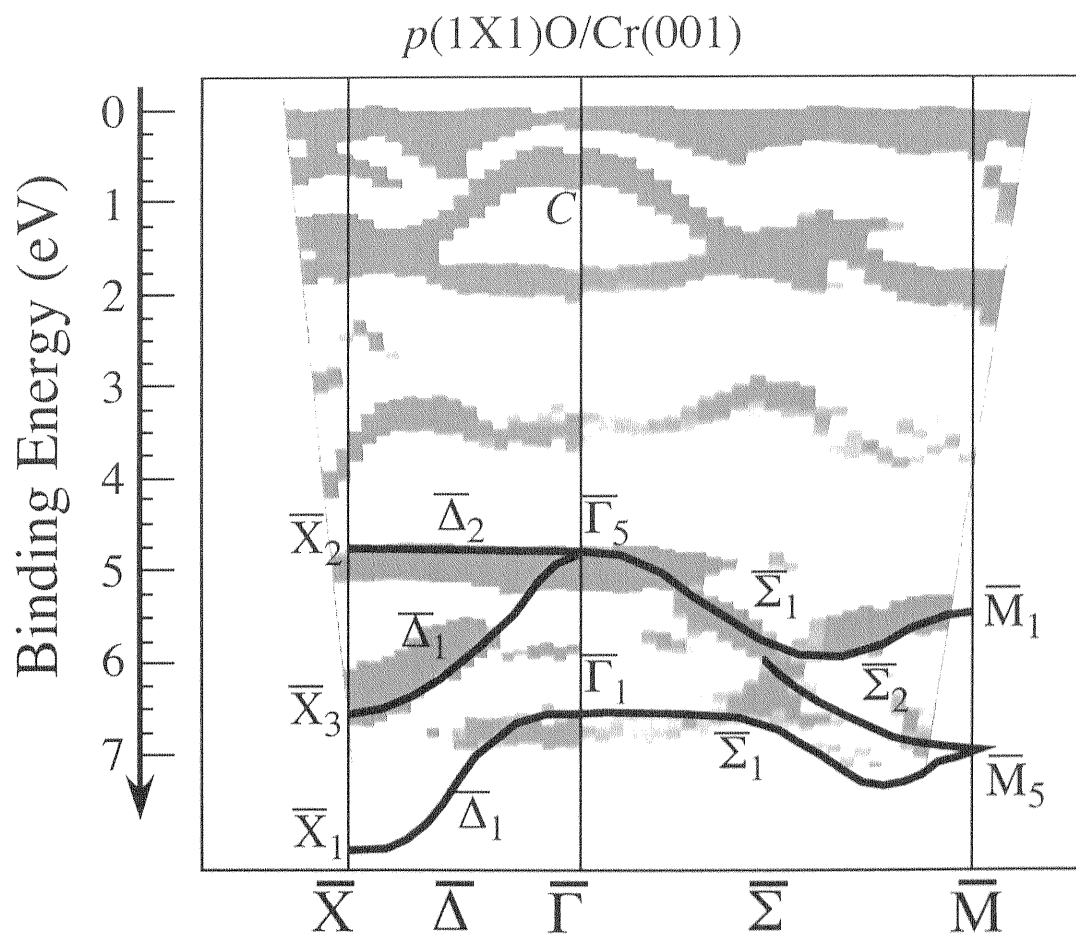


図 5.20: O/Cr(001) の価電子帯バンド構造 (グレイスケール) と 1ML(4 hollow site 配置)-O/Cr(100) の tight-binding 計算による結果 (実線)[61]

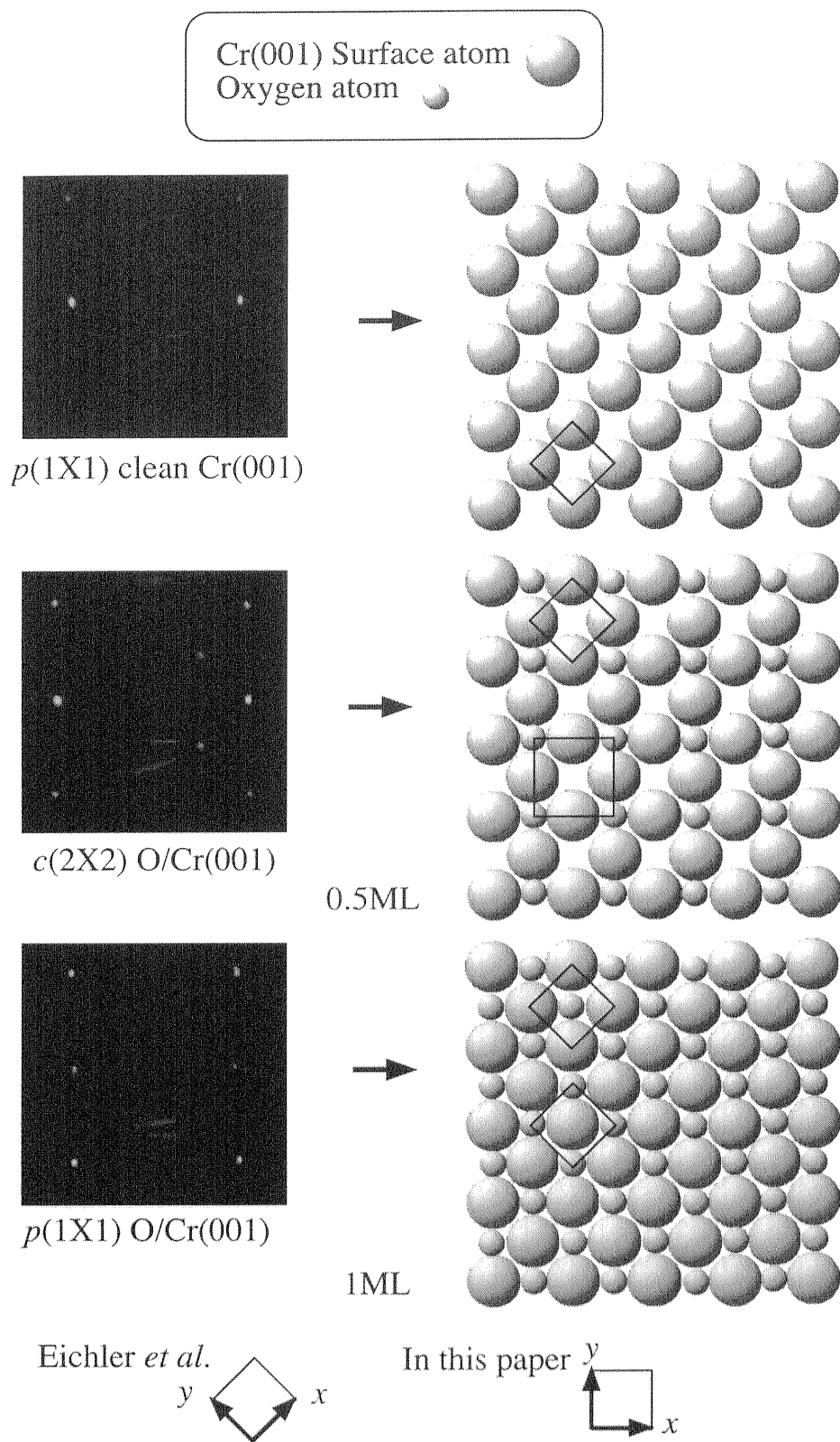


図 5.21: LEED パターンと吸着原子構造の関係

第6章 スピン分解光電子分光による Cr(001)表面の電子状態

6.1 価電子帯のスピン分析

Cr(001)表面のフェルミ準位付近のスピン分解した結果を図6.1に示す。励起光エネルギーは21.22eVを用いた。偏極度は全体的にマイナスであり、交換分裂を示すような準位の形成は見られない。このような結果は、分解能の悪さに起因していると考えられる。分解能はスピン分解光電子分光の測定効率とのバランスで決定される。測定効率を上げるためには、角度分解能とエネルギー分解能を大きくしなければならない。一方、分解能を上げるためには、エネルギー分析器のパスエネルギーやスリット幅を小さくして、測定効率を下げなければならない。バンド幅が狭く、表面に敏感な表面準位の測定には、高分解能で高効率の測定が必要である。そこで二次電子を用いたスピン分析を試みた。

6.2 二次電子のスピン分解光電子分光

スピン分析の困難さを解消するためには、分解能か測定効率を犠牲にする必要がある。本実験は表面の電子状態を測定することが重要である。したがって、スピン分析における分解能を犠牲にして、測定効率を上げることを考える。測定効率を簡単に上げる方法として、角度分解能及びエネルギー分解能に全く依存しない二次電子のスピン分析がある。二次電子のスピン分析は、磁区観察手段である磁気二色性を利用した Photoemission Electron Microscope (PEEM) で用いられている。以下に二次電子の由来とスピン情報との関連を述べる。

6.2.1 二次電子

本来、二次電子とは、試料に照射される電子線（一次電子）に対して、試料における電子散乱プロセスを経て、試料から放出される電子のことを意味する。現在では励起源にかかわらず、広い意味で電子-電子散乱を伴って放出される電子を二次電子と呼ぶ。

二次電子を表面分析に用いるために、非弾性散乱平均自由行程と脱出深度という二つの考え方を説明する。非弾性散乱平均自由行程は、あるエネルギーをもった電子がエネルギー損失（非弾性散乱）を起こさずに進む平均距離として定義される。一般に Tanuma-Powell-Penn の式 [73] を用いて評価されている。また実験的検証も行われており、両者はよく一致し物質にもよらないことからユニバーサルカーブと呼ばれる図 3.4 となる。二次

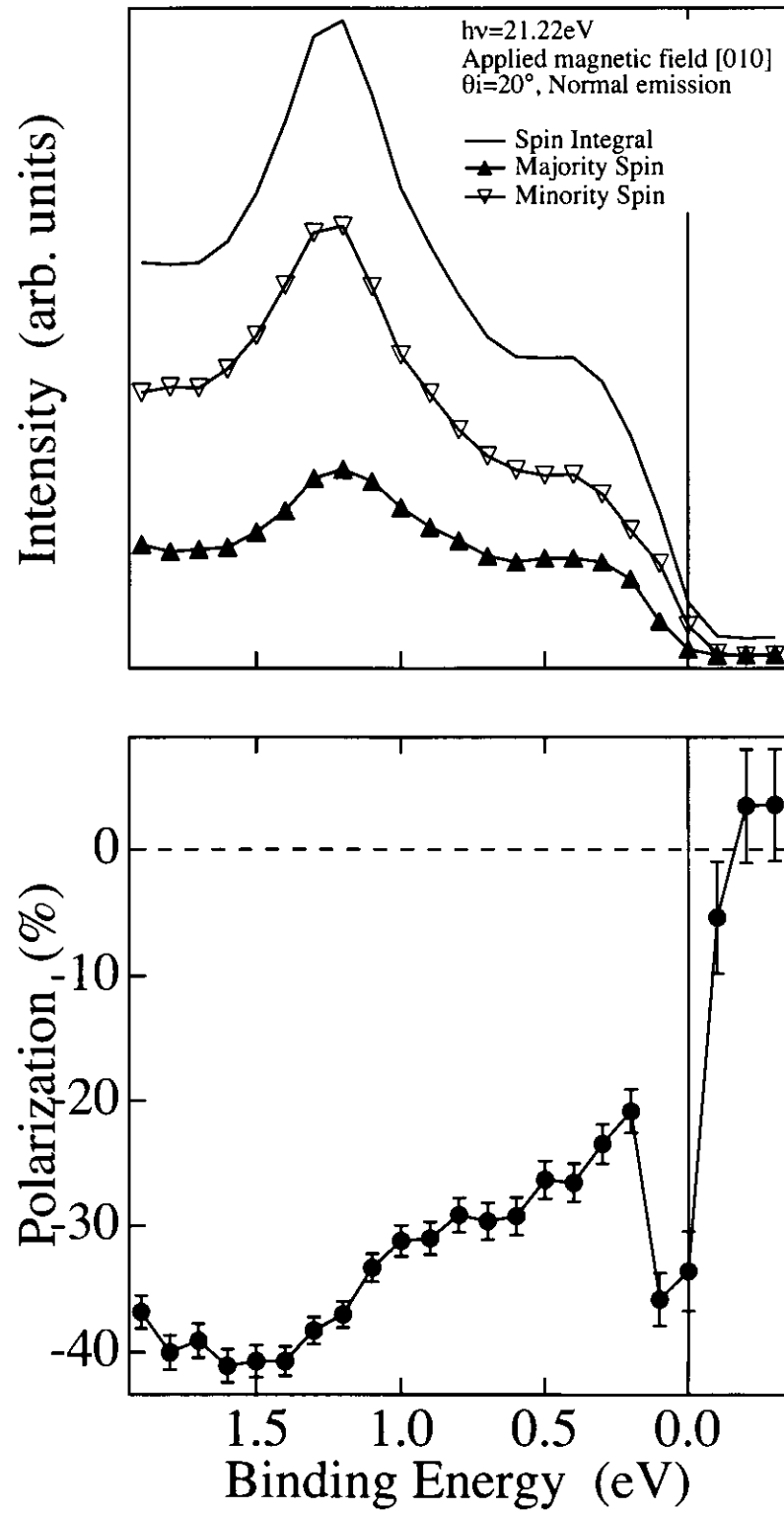


図 6.1: Cr(001) 表面のフェルミ準位付近のスペクトルと偏極度 (BL-19A)

電子の生成に異方性はないので、固体中での減衰効果は平均自由行程によって記述できる。次に、表面からの放出される二次電子の脱出深度を考える。一個の一次電子に対して表面脱出することができる二次電子の個数 $f(x)$ は、

$$f(x) = B \exp(-x/\lambda) \quad (6.1)$$

で与えられる [74]。表面層以下 x において、 B は表面脱出確率 (仕事関数に依存)、 λ は平均自由行程である。式 6.1 によると、表面から放出される二次電子の大部分は、表面層以下の平均自由行程程度の深さまでに起因していることになる。

6.2.2 スピン分析

ここで二次電子のスピン偏極度が価電子帯のスピン偏極度を反映することを説明する。まず固体内での二次電子の生成過程 (緩和過程) には、主に次の二つが考えられる [76]。

- (1) 光子放出 (radiative deexcitation)
- (2) 電子-電子 (電子-ホール) 散乱
- (3) プラズモン励起及び損失
- (4) 電子-マグノン相互作用

(1) は他の過程に比べて起こる確率が非常に小さい。(3) はほとんどスピンの向きに依存しない過程である。(4) は低エネルギー領域における過程として後で論じる。ここでスピンの依存した過程で散乱確率が大い (2) の過程が支配的であると仮定する。今、電子-電子散乱における散乱前後のスピン状態を最も簡単なモデルで考える。電子が二個あり、一方の電子が他方の電子に衝突してエネルギーが移動することを想定する。

$$\left\{ \begin{array}{l} \uparrow(E_1) + \uparrow(E_2) \rightarrow \uparrow(E_1 - \Delta E) + \uparrow(E_2 + \Delta E) \\ \downarrow(E_1) + \downarrow(E_2) \rightarrow \downarrow(E_1 - \Delta E) + \downarrow(E_2 + \Delta E) \end{array} \right\} \quad (6.2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \uparrow(E_1) + \downarrow(E_2) \rightarrow \uparrow(E_1 - \Delta E) + \downarrow(E_2 + \Delta E) \\ \downarrow(E_1) + \uparrow(E_2) \rightarrow \downarrow(E_1 - \Delta E) + \uparrow(E_2 + \Delta E) \end{array} \right\} \quad (6.3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \uparrow(E_1) + \downarrow(E_2) \rightarrow \downarrow(E_1 - \Delta E) + \uparrow(E_2 + \Delta E) \\ \downarrow(E_1) + \uparrow(E_2) \rightarrow \uparrow(E_1 - \Delta E) + \downarrow(E_2 + \Delta E) \end{array} \right\} \quad (6.4)$$

E_1 と E_2 は散乱される前のそれぞれの電子のエネルギー、 ΔE は散乱によって移動したエネルギーである。原理的にクーロン散乱によるスピンフリップは起こらないので、いずれの過程でも散乱前後においてスピンは保存される。また式 6.3 及び 6.4 の各式における散乱確率は \downarrow (Minority) スピン数に支配されるので、互いに散乱確率は等しく散乱後の偏極度に寄与しないとする。したがって、一次電子のスピン偏極度は式 6.2 により二次電子のスピン偏極度へと反映される。実際にスペクトルに形成される二次電子は上記の過程が

繰り返し起こる結果であるが、上記の過程を繰り返すかぎり偏極度は変わらない。また散乱前後でスピン状態は、相対的に平行 ($\uparrow\uparrow$ or $\downarrow\downarrow$) か反平行 ($\uparrow\downarrow$ or $\downarrow\uparrow$) の状態にしか区別できないが、スピン分析を行う場合は測定試料を磁化するので、磁化方向を量子化軸にとってスピン方向を決めることができる。磁性体では磁化方向が Majority スピンとなるので、散乱確率に差が生じる。

一方、二次電子のスピン分析実験 [75] によると、二次電子の偏極度は $E_K > 5\text{eV}$ で価電子帯の偏極度とほぼ一致し、 $E_K < 5\text{eV}$ で価電子帯のスピン偏極度より大きな値となることが示されている。このような低運動エネルギーにおけるスピン偏極度の増大を説明するために、図 6.2 に示す励起電子（終状態）と価電子帯の電子（始状態）によるエネルギーの交換過程を考える。励起された電子（ここでは無偏極とする）のエネルギーを E_1 とし、エネルギー $\Delta E (< \phi)$ を放出して $E_1 - \Delta E$ というエネルギーになるとする。また放出されたエネルギー ΔE によって価電子帯の電子が E_{vac} 以下の $E_2 + \Delta E$ に励起されるとする。この場合、測定される散乱電子は E_{vac} 上にある $E_1 - \Delta E$ である。また E_1 の電子は散乱によってエネルギーを失い、さらに繰り返し散乱されエネルギーを失い、低運動エネルギーの二次電子を形成する。図 6.2 の (a)~(d) の過程では、 E_1 の電子が $E_1 - \Delta E$ になり、 E_2 の電子が ΔE だけエネルギーを受け取り $E_2 + \Delta E$ に励起される。一方 (e)(f) の過程では、 E_1 の電子は $E_2 + \Delta E$ 状態に入り、その分のエネルギーを受け取った電子が $E_1 - \Delta E$ に励起される。(e)(f) の過程では ΔE より大きなエネルギーを交換するために、 E_1 が低エネルギーの場合に限って起こる。強磁性体では価電子帯が交換分裂していて、 E_F 以上 E_{vac} 以下には \uparrow スピンの電子が入れる状態よりも、 \downarrow スピンの電子が入れる状態が多くなっている。そこで (a)(c)(e) の遷移は起こりにくいとして無視する。また (b) と (d) の散乱確率は \downarrow (Minority) スピン数に支配されるので、互いに散乱確率は等しく偏極度の増大に寄与しない。したがって低運動エネルギーにおけるスピン偏極度の増大は (f) 過程によって説明がつく [75][76]。このように考えると偏極度の増大が起こるエネルギー領域は E_{vac} 以上の仕事関数幅 ϕ 以下のエネルギー領域で起こると考えられる。(e)(f) 過程はストナー励起と呼ばれ、散乱後の状態は ΔE 遷移と区別できないため、一見スピンの反転する散乱過程である。このようなスピン反転する過程はマグノンの放出（素励起）によって生じたりするが、 E_1 と E_2 とのエネルギー差が小さい場合に顕著に現れる。したがって二次電子の偏極度を定量的に議論する場合、仕事関数幅以上の運動エネルギー領域を考える必要がある。

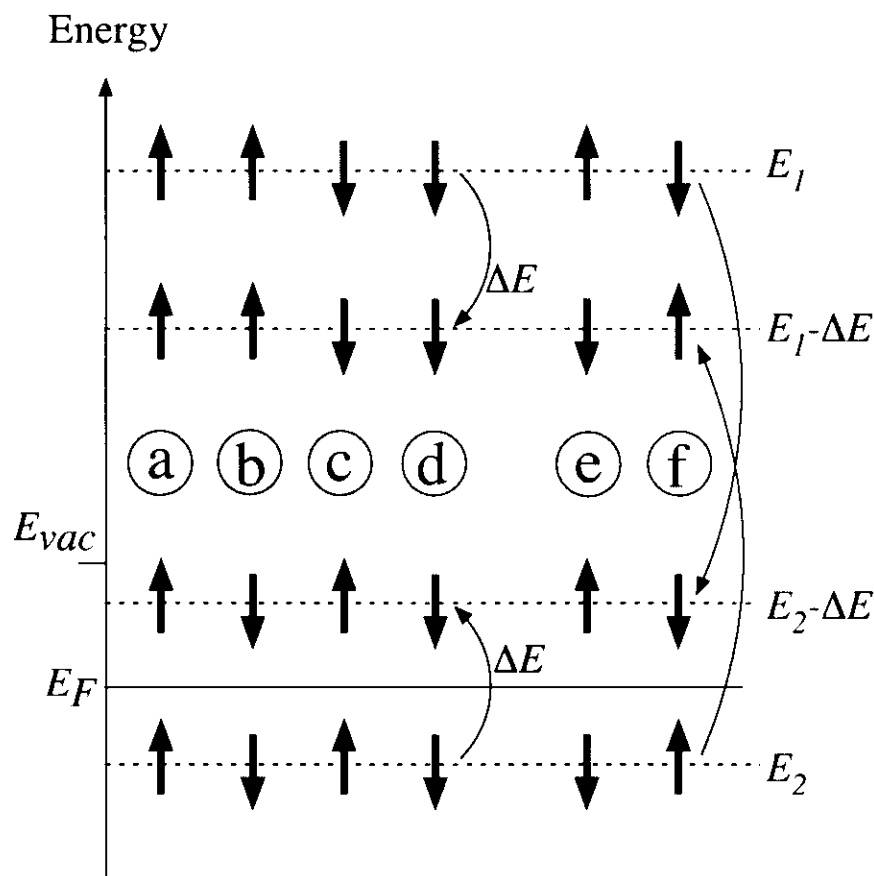


図 6.2: ストナー励起

6.3 実験結果

二次電子のスピ分解光電子分光から表面の炭素(C)及び酸素(O)吸着量に依存したスピ偏極度を測定した。励起光エネルギー 90eV を用い、低運動エネルギーの二次電子のスピ偏極度を測定した。図 6.3 は Cr(001) 表面について得られたスピ偏極度とスペクトルを示す。二次電子の偏極度は、運動エネルギーが低くなるにしたがって増大している。これはストナー励起によるものであり、吸着表面においても同様に見られる現象であった。価電子帯の偏極度を反映するのは、 $E_K > 4\text{eV}$ ($\sim \phi$) であるという報告 [76] から、以後 $4 < E_K < 9\text{eV}$ の範囲で平均した偏極度を二次電子のスピ偏極度 (P) とする。

C 及び O の吸着量に対する偏極度の変化を図 6.4 に示す。横軸は Cr(001) 表面における炭素濃度及び酸素吸着量である。Cr(001) 表面におけるスピ偏極度は $P = +9.2 \pm 0.2\%$ であった。また C の増大とともに偏極度は減少し、C:1ML 以上において $P \sim +5\%$ 程度であった。一方、O/Cr(001) においては Cr(001) 表面よりも大きな偏極度を示すことはないものの、C/Cr(001) に比べて大きく、O:1ML 以上において $P \sim +8\%$ であった。

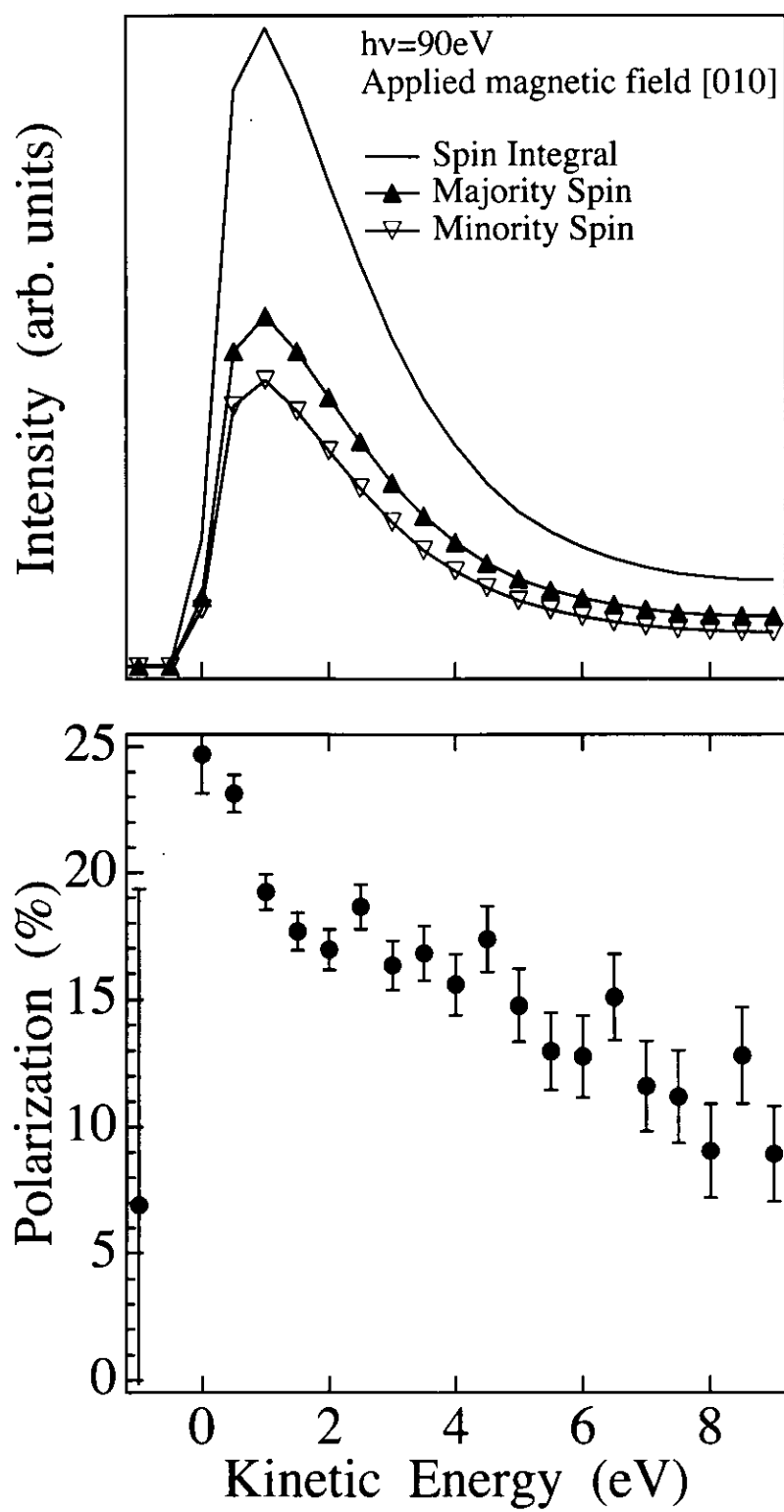


図 6.3: Cr(001) 表面の二次電子の偏極度 (BL-19A)

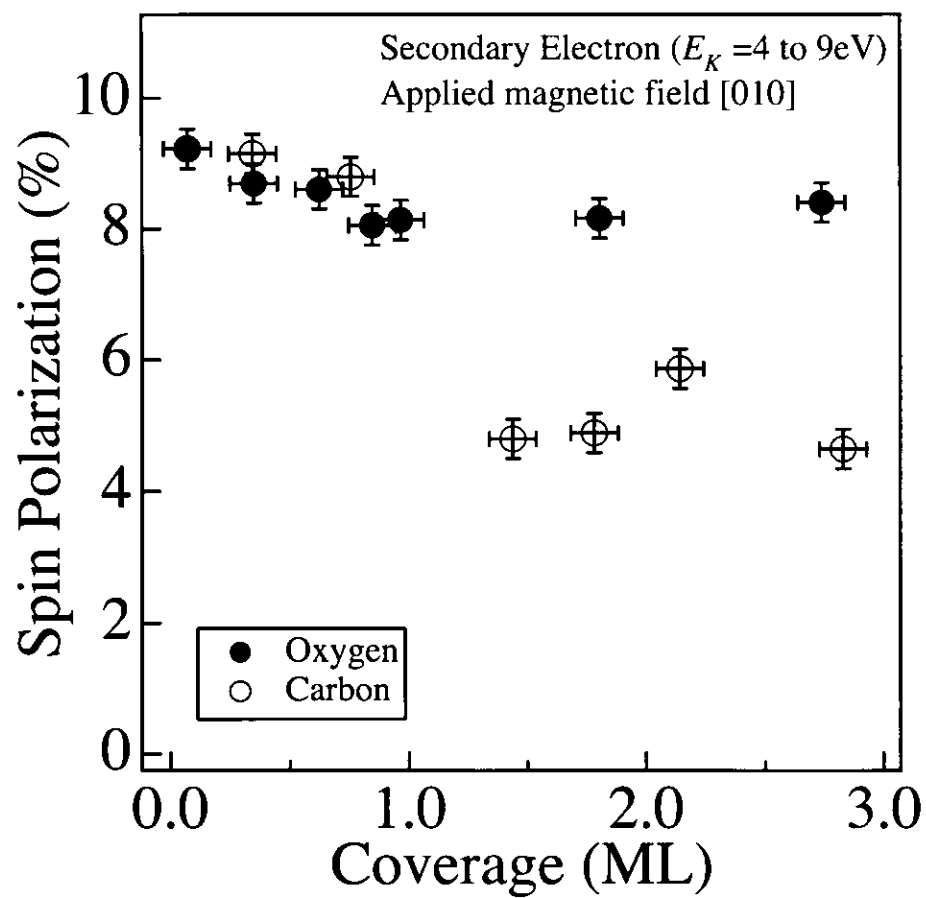


図 6.4: 炭素及び酸素が吸着された Cr(001) 表面の二次電子の偏極度 (BL-19A)

6.4 考察

6.4.1 Cr(001) 表面

二次電子のスピンの偏極度は価電子帯のスピンの偏極度を反映することから、スピン分解光電子分光で得られた Cr(001) 表面の偏極度は Cr(001) 表面が強磁性であることの確かな証拠である。

そこで Cr(001) 表面の強磁性と Wiesendanger ら [39] の示した反強磁性的なステップ構造との関連を述べる。Wiesendanger ら [39] の実験は表面に固有の欠陥またはステップ構造によって形成された局所的な磁気秩序を観察した。反強磁性的なステップ構造が表面全体に広がっているのであれば、スピン偏極度は現れない。したがって反強磁性的なステップ構造は微視的には形成されているものの、巨視的には磁気モーメントは相殺されない強磁性が安定であると考えられる。

次に二次電子のスピンの偏極度から表面界面の磁気モーメントを見積もることを考える。Cr はバルクで SDW による反強磁性を実現していることから、表面の磁気モーメントと SDW のモーメントとを比較して、表面の強磁性を検証する。まず理論計算における磁気モーメントと実験的に求められるスピンの偏極度の関連を述べる。実験から得たスピンの偏極度は、試料の面内について直径 1mm 程度の範囲のスピンの偏極度である。3d 遷移金属の場合、理論から指摘される磁気モーメントとは、Majority スピン全電子数と Minority スピン全電子数の差に相当する（軌道磁気モーメントを考えなければ、 $\mu_s = -g_s \mu_B s$ において、 $g_s \sim 2$ であり、 $s=1/2$ ）。また表面の磁気モーメントは、表面内の領域における全電子数差に相当し、絶対零度における理想表面のスピンの偏極度は、磁気モーメントを反映する。しかし実験的に求められるスピンの偏極度は磁化を反映しており（磁化とは単位体積当たりの磁気モーメント）、スピンの偏極度が磁気モーメントと比例関係にあるとは言えない。そこで、以下に述べるような仮定を用いて二次電子のスピンの偏極度から磁気モーメントを計算する。

- (1) 試料は理想表面を実現し、単一磁区を形成しているとする
- (2) 表面第二層以下は常磁性としてモーメントの寄与を無視する ($T_N=312\text{K}$)
- (3) 二次電子は式 6.1 で表面に寄与しているとする
- (4) 平均自由行程は C/Cr(001) から求めた値とする
- (5) 単原子当たりの二次電子の生成に寄与する電子数を 5 とする ($\text{Cr}3d^5$)
- (6) 価電子帯のスピンの偏極度を二次電子の $E_K=4\sim 9\text{eV}$ の平均値とする

偏極度は Majority スピンと Minority スピンの差 ($N_\uparrow - N_\downarrow$) を和 ($N_\uparrow + N_\downarrow$) で割ることにより求められる（式 3.43）。もし単原子当たりの差を求めることができれば、磁気モーメントを見積もることができる。単原子当たりの和は二次電子がどれほど表面に依存しているか（仮定 (3)）によって決定される。しかし平均自由行程は低運動エネルギーにおいてユニバーサルカーブに当てはまらないという報告（表 6.1）がある。そこで C/Cr(001) の理論

Material	E_K	Mean Free Pass
Ni(110) [78]	0~10eV	4~5Å
Fe(110) [74]	0~4eV	9.1Å
Permalloy (polycrystal) [74]	0~4eV	8.0Å

表 6.1: 実験的に求められた二次電子の平均自由行程

[9] から求められた磁気モーメント ($1.0\mu_B$) と実験から得た偏極度 ($P \sim 5\%$) から平均自由行程を見積もる (仮定 (4))。C/Cr(001) は O/Cr(001) に見られるような表面再配列がなく (第 6.4.2 章参照)、Cr 表面の第一層と第二層との層間距離が大きい ($d_{12}=25\%$ [9]) ことから、局在したモデルと考えられる。以上の仮定をもとにした計算の結果、C/Cr(001) から見積もられる平均自由行程は $\sim 7 \pm 0.5 \text{Å}$ であった。この値は表 6.1 の実験的に求められた報告と良く一致している。そこで平均自由行程 $\sim 7 \pm 0.5 \text{Å}$ を用いて Cr(001) 表面の磁気モーメントを計算すると $1.74 \pm 0.07 \mu_B$ であり、理論から指摘された表面の磁気モーメント (第 2.4 章参照) とだいたいの良い一致を示し、実験で求められた値 ([40]: $\mu_S = 1.75 \mu_B$) と良い一致を示す。最も大事なことは、このように求められた表面のモーメントがバルクにおける SDW 反強磁性の最大磁気モーメントの値 ($\text{SDW}_{max} 0.59 \mu_B$ [21]) より大きいことである。

6.4.2 O/Cr(001)

O/Cr(001)におけるスピン偏極度は、Cr(001)表面に比べて大きくなることはないものの、C/Cr(001)より大きい。このことから以前に報告されているMeierら[36]のO/Cr(001)におけるスピン偏極度は、表面窒素不純物が酸素に置換されて現れたO/Cr(001)のスピン偏極であることが明らかになった。

実験から求められたO/Cr(001)の減偏極と、理論から指摘されるO/Cr(001)の磁気モーメントの増大との関連を述べる。O/Cr(001)の最近の構造解析において、Cr(001)表面の欠陥構造の存在が明らかになってきた。Schmidら[79]はLEEDとSTMを用いてO/Cr(001)の吸着構造を調べ、図6.5に示す $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 構造を確認している。この $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 構造は、図6.6に示すCr原子の欠陥構造によって形成され、その割合は $p(1 \times 1)$ 構造の17%程度であることが確認されている[79]。この指摘をもとにEichlerら[9]はO/Cr(001)の吸着構造に依存したエネルギー計算を行い、 $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 構造は、 $p(1 \times 1)$ 構造よりも僅かにエネルギー($\sim 230\text{meV}$)が小さいことを指摘した。また $p(1 \times 1)$ におけるCrとOの成分比(ユニットセル内)は1:1であるのに対して、 $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 構造においては1:1.5でありバルク反強磁性酸化物 Cr_2O_3 と同じであることを指摘している。本実験において $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 構造は確認できなかったが、エネルギー計算が指摘した通り、欠陥構造は僅かながらも存在すると考えられる。

巨視的な磁気構造である磁区を考えると、欠陥構造の存在は磁壁の移動を止め(Pinning)、単一磁区の実現を困難にする。したがって図6.7に示すように、測定範囲における多磁区構造が実現され、スピン偏極度が減少しているのではないかと考えられる。また表面構造の変化は表面の電子状態に影響を及ぼし、見積もられる磁気モーメントを変化させるであろう。例えば、 $p(1 \times 1)$ -O/Cr(001)では磁気モーメントが増大していて、 $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ -O/Cr(001)では磁気モーメントが減少するのであれば、測定範囲における平均のスピン偏極度は減少する。

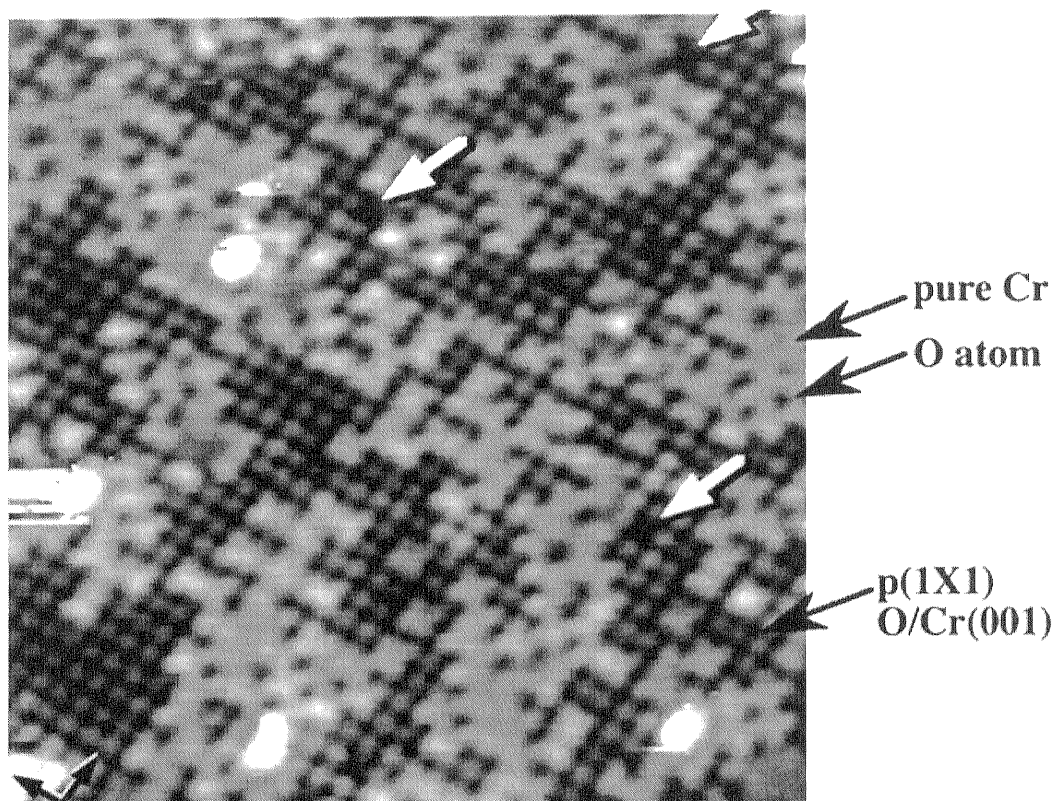


図 6.5: O/Cr(001) の STM 像 [79](白矢印 : $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 構造)

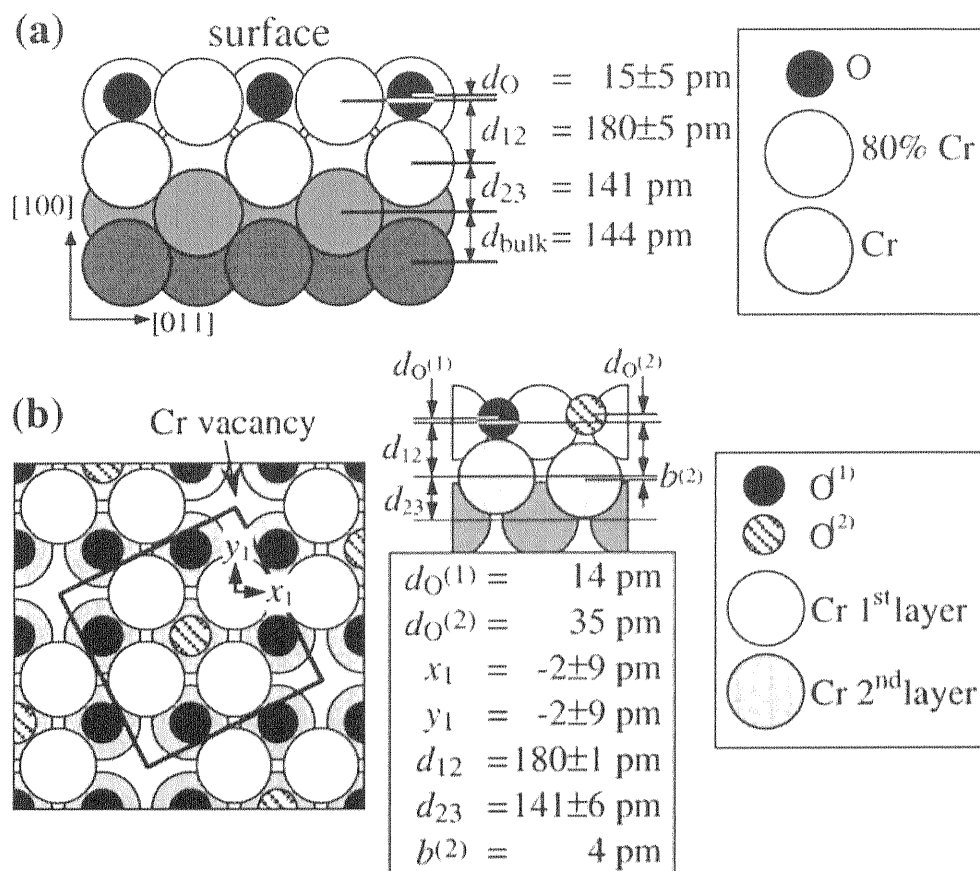
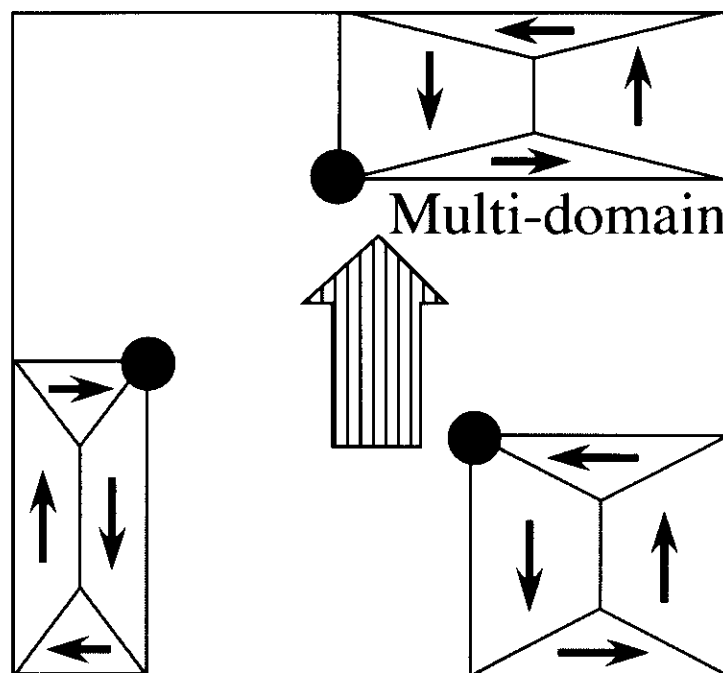
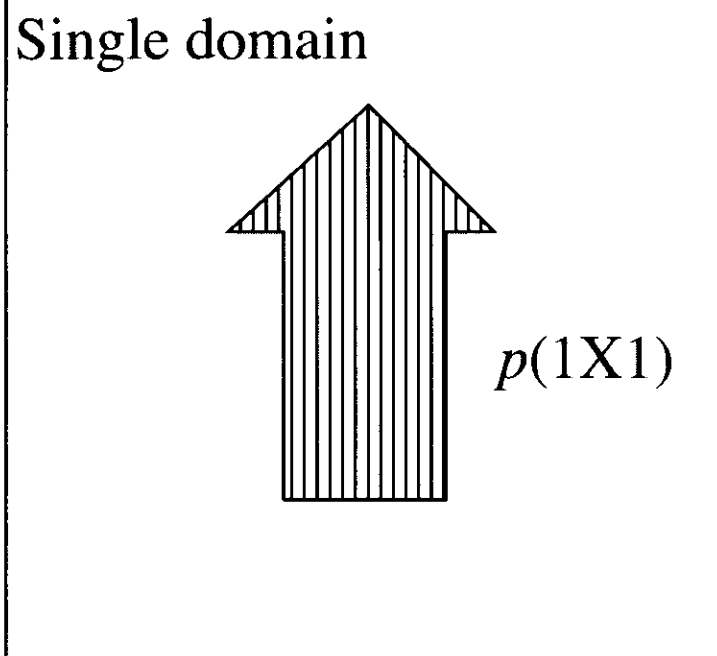


図 6.6: $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 構造の原子モデル [79]

O:1ML /Cr(001)



● $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$

図 6.7: 磁区構造とスピン偏極度

第7章 結論

7.1 Cr(001) 表面における電子状態と磁性

本研究で得られた Cr(001) 表面及び O/Cr(001) の電子状態と磁性に関する知見をまとめる。Cr(001) 表面に起因する二次電子はスピン偏極しており、表面の炭素原子濃度により大きな減偏極を示した。このことは Cr(001) 表面が強磁性であることを示す明らかな証拠である。また表面の磁性の発現に寄与していると考えられる表面準位のバンド分散と対称性を明確にした結果、表面準位のバンド分散は小さく、ストナーモデルで説明されるようなフェルミ準位付近に高い状態密度の形成を 3d 電子によって実現していることが明らかになった。また対称性を考慮した表面のバンド計算 [8] との比較においてエネルギー的な不一致が見られたことは、表面の電子状態の強い局在性に起因していると考えられる。

O/Cr(001) のスピン偏極度は、理論から期待される磁気モーメントの増大を直接的に示さなかったが、C/Cr(001) に比べて大きい偏極度を示した。O/Cr(001) では欠陥構造が存在するという報告 [79] があり、磁壁のピン止めによって多磁区構造を形成し、減偏極を起していると考えられる。また O/Cr(001) の界面準位のバンド分散と対称性を明確にした結果、界面準位のバンド分散は小さく、ストナーモデルで説明されるようなフェルミ準位付近に高い状態密度を実現していることが分かった。また電子軌道の対称性から界面準位は 3d-2p 混成結合準位であり、理論的研究 [9] から指摘される Cr 表面内結合力の低下に寄与していると考えられる。

7.2 展望

人工格子で発見された巨大磁気抵抗効果と関連して、Fe/Cr 薄膜での電子状態を調べる実験が、数多く報告されている [20]。人工格子の電気抵抗は界面による電子散乱が主であると考えられており、界面での磁性が巨大磁気抵抗効果の機構を解明する鍵であると言われている [80]。また周期律表の 3d 遷移金属 Ni, Co, Fe に続く Mn, V には表面・界面といった低次元系における磁気モーメントの増大が理論的に指摘されている [5]。しかし 0.5MLc(2×2)Mn/Cu(001)[81][82][83] や V(001) 表面 [84][85] における磁性には未だ理論と実験の不一致が見られる。本研究では Cr にかかわる表面の磁性を明らかにした。このことは表面・界面における磁性の発現を支持する。その一方で、バンド構造についてはバンド計算からの大きなズレが見いだされている。したがって、理論的に見出されている磁性の発現は、現象論的に偶然一致していたとしても、その発現機構にはまだ不可解な点があるということである。低次元系の表面・界面、薄膜及び多層膜の磁性の本質的な理解には、磁性に関与する巨視的及び局所的性質を多角的に検証していくことが必要である。

参考文献

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. IV, Sec.15-6, Sec.16-1, (Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1965); R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, 日本語訳 ファインマン物理学IV 戸田 盛和訳 (岩波書店, 1971).
- [2] M. B. Stearns, *Phys. Rev.* **B8**, 4383 (1973).
- [3] R. N. Stuart and W. Marshall, *Phys. Rev.* **120**, 353 (1960).
- [4] A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.* **124**, 1439 (1961).
- [5] C. L. Fu, A. J. Freeman and T. Oguchi, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2700 (1985).
- [6] H. Akai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 468 (1982).
- [7] A. A. Ostroukhov, V. M. Floka and V. T. Cherepin, *Surf. Sci.* **331-333**, 1388 (1995).
- [8] C. L. Fu and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B33**, 1755 (1986).
- [9] A. Eichler and J. Hafner, *Phys. Rev.* **B62**, 5163 (2000).
- [10] B. V. Reddy, S. N. Khanna and C. Ashman, *Phys. Rev.* **B61**, 5797 (2000).
- [11] 山田 耕作, 大学院物性物理第二巻 強相関電子系 (講談社サイエンティフィック, 1997).
- [12] 金森 順次郎, 磁性 (培風館, 1964).
- [13] 川畑 有郷, パリティ物理学コース クローズアップ 電子相関, (丸善株式会社, 1992).
- [14] V. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, 1978, *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York.
- [15] H. Eckardt and L. Fritsche, *J. Phys. F* **17**, 925 (1987).
- [16] C. M. Schneider and J. Kirschner, in *Handbook of Surface Science*, edited by K. Horn and M. Scheffer (Elsevier Science B. V., 2000).
- [17] 山下 次郎, 物性物理学シリーズ 4 固体の電子論, p207 (朝倉書店, 1973).
- [18] L. M. Corliss, J. M. Hastings and R. J. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 211 (1959).

- [19] Eric Fawcett, *Reviews of Modern Physics* **60**, 209 (1988).
- [20] Hartmut Zabel, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 9303 (1999).
- [21] G. Shirane and W. J. Takei, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, Suppl. B-III 35 (1962).
- [22] 溝口 正, 磁気と磁性 I, p138 (培風館, 1995).
- [23] P. Bodeker, A. Schreyer and H. Zabel, *Phys. Rev.* **B59**, 9408 (1999).
- [24] K. Machida, M. A. Lind and J. L. Stanford, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 4020 (1984); J. Schäfer, Eli Rotenberg, G. Meigs and S. D. Kevan, P. Blaha, S. Hüfner, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2069 (1999).
- [25] D. G. Laurent, J. Callaway, J. L. Fry and N. E. Brener, *Phys. Rev.* **B23**, 4977 (1981).
- [26] Y. Teraoka and J. Kanamori, *Physica B* **91**, 199 (1978).
- [27] G. Allan, *Surf. Sci.* **74**, 79 (1978); *Phys. Rev.* **B19**, 4774 (1979); *Surf. Sci. Rep.* **1**, 121 (1981).
- [28] D. R. Grempel, *Phys. Rev.* **B24**, 3928 (1981).
- [29] S. Blügel, *Appl. Phys.* **A63**, 595 (1996).
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [31] N. Hirashita, G. Yokoyama, T. Kambara and K. I. Gondaira, *J. Phys. F* **11**, 2371 (1981).
- [32] R. H. Victora and L. M. Falicov, *Phys. Rev.* **B31**, 7335 (1985).
- [33] H. Hasegawa, *J. Phys. F* **16**, 1555 (1986).
- [34] G. Bihlmayer, T. Asada and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **62**, R11937 (2000).
- [35] C. Rau and S. Eichner, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 939 (1981).
- [36] F. Meier, D. Pescia and T. Schriber, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 645 (1982).
- [37] L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu and D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **B30**, 1048 (1984); L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu and D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **B31**, 6379 (1985); L. E. Klebanoff, R. H. Victora, L. M. Falicov and D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **B32**, 1997 (1985); L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu and D. A. Shirley, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 728 (1986); L. E. Klebanoff and D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **B33**, 5301 (1986).
- [38] C. Carbone and S. F. Alvarado, *Phys. Rev.* **B36**, 2433 (1987).

- [39] R. Wiesendanger, H. -J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino and R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 247 (1990).
- [40] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta and M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2960 (1995).
- [41] M. Kleiber, M. Bode, R. Ravlić and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4606 (2000).
- [42] S. Blügel, D. Pescia and P. D. Dederichs, *Phys. Rev. B* **39**, 1392 (1989).
- [43] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. IV, Sec.16-3, (Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1965); R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, 日本語訳 ファインマン物理学IV 戸田 盛和訳 (岩波書店, 1971).
- [44] H. -J. Freund and H. Kühlenbeck, in *Handbook of Surface Science*, edited by K. Horn and M. Scheffer (Elsevier Science B. V., 2000).
- [45] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995).
- [46] 藤森 淳, シリーズ物性物理の新展開 物性測定 of 進歩 II, 小林 俊一編 (丸善株式会社, 1996).
- [47] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [48] J. Hermanson, *Solid State Commun.* **22**, 9 (1977).
- [49] W. Eberhardt, F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **21**, 5572 (1980).
- [50] 吉原 一紘・一村 信吾, 固体表面分析 I, 大西 孝治・堀池 靖浩・吉原 一紘 編 (講談社, 1995).
- [51] 匂坂 康男, 放射光, 第 3 巻, p273 (1990).
- [52] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [53] L. C. Davis and L. A. Feldkamp, *Phys. Rev. B* **23** 6239 (1981).
- [54] J. Kessler and W. Beiglböck, *Polarized Electrons*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1976).
- [55] 柿崎 明人, 表面科学シリーズ 4 表面界面の電子状態, p81 (丸善株式会社, 1997).
- [56] 木下 豊彦, 放射光, 第 7 巻, p1 (1994).
- [57] S. Qiao, A. Kimura, A. Harasawa, M. Sawada, J. G. Chung, A. Kakizaki, *Rev. Sci. Instrum.* **68** 4390 (1997).
- [58] <http://www.mco-tebb.demon.co.uk/MSCHome.htm>

- [59] <http://www.kulzer-technik.com/>, <http://www.maruto.com/>
- [60] M. Schmid, M. Pinczolits, W. Hebenstreit and P. Varga, *Surf. Sci.* **377-379**, 1023 (1997).
- [61] G. Gewinner, J. C. Peruchetti and A. Jaegle, *Surf. Sci.* **122**, 383 (1982).
- [62] G. Gewinner, J. C. Peruchetti, A. Jaegle and R. Pinchaux, *Phys. Rev.* **B27**, 3358 (1983).
- [63] 本河 光博・三浦 登編, 実験物理学講座 2 基礎技術 II -実験環境技術-, 第三章 (丸善株式会社, 1999).
- [64] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, ULVAC Phi.
- [65] 島田 賢也, 博士論文, 東京大学 (1966).
- [66] T. Kaurila, J. Väyrynen and M. Isokallio, *J. Phys.; Condens. Matter* **9**, 6533 (1997).
- [67] H. L. Skriver, *J. Phys. F: Metal Phys.* **11**, 97 (1981).
- [68] M. Sawada, A. Kimura and A. Kakizaki, *Solid State Commun.* **109**, 129 (1999).
- [69] E. Wimmer and A. J. Freeman, in *Handbook of Surface Science*, edited by K. Horn and M. Scheffer (Elsevier Science B. V., 2000).
- [70] F. J. Himpsel, *Adv. Phys.* **32**, 1 (1983).
- [71] J. C. Peruchetti, G. Gewinner and A. Jaegle, *Surf. Sci.* **88**, 479 (1979).
- [72] G. Gewinner, J. C. Peruchetti, A. Jaegle and A. Kalt, *Surf. Sci.* **78**, 439 (1978).
- [73] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2213 (1990).
- [74] K. Koike and J. Kirschner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 1139 (1992).
- [75] E. Kisker, W. Gudat, K. Schröder, *Solid State Commun.* **44**, 591 (1982).
- [76] H. Hopster, R. Raue, E. Kisker, G. Güntherodt, M. Campagna, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 70 (1983).
- [77] K. Sattler and H. C. Siegmann, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1565 (1972).
- [78] D. L. Abraham and H. Hopster, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1352 (1987).
- [79] M. Schmid, G. Leonardelli, M. Sporn, E. Platzgummer, W. Hebenstreit, M. Pinczolits and P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 355 (1999).
- [80] 高梨 弘毅・藤森 啓安, 固体物理 **28**, 637 (1993); 井上 順一郎・伊藤 博介, 固体物理 **30**, 821 (1995); 前川 禎通, 固体物理 **31**, 519 (1996).
- [81] M. Wuttig, Y. Gauthier and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3619 (1993).

- [82] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Phys. Rev.* **B51**, 617 (1995).
- [83] Y. Huttel, C. M. Teodorescu, F. Bertran, and G. Krill, *Phys. Rev.* **B64**, 94405 (2001).
- [84] M. Stampanoni, A. Vaterlaus, D. Pescia, M. Aeschlimann, F. Meier, W. Dürri and S. Blügel, *Phys. Rev.* **B37**, 10380 (1988).
- [85] Taras Bryk, D. M. Bylander, and Leonard Kleinman, *Phys. Rev.* **B61**, R3780 (2000).

謝辞

本研究全般にわたり柿崎明人教授（東大物性研）に、御指導、御鞭撻を頂きました。また柿崎明人教授の異動に伴い、柳下明教授 (PF) に指導教官として御指導して頂きました。齋藤智彦助手 (PF) には、本研究全般のみならず物理に関して多くの御指導して頂きました。感謝いたします。

本実験で用いた ARPES II の改造に関して加藤博雄教授（弘前大学）と相浦義弘研究員（電総研）の御指導御協力のもとに開発することができました。また Dr. Ki-Seok An (KRICT) と菊地貴司技術官 (PF) と Mr. Supakorn Pukird (NSRC) と Miss. Wichuda Suraban (NSRC) の御指導御協力のもと、改造作業を行い、実験を行うことができました。感謝いたします。

BL-19A 実験ステーションにおいて御指導また御協力していただいた木下豊彦助教授（東大物性研）、奥田太一助手（東大物性研）、原沢あゆみ技術官（東大物性研）、鎌倉望研究員（理化学研究所）、沢田正博助手（広島大学）、林慶君（東大物性研）、仲武昌史助手 (PF)、森本理君（総研大）に感謝します。

弘前大学修士課程から高エネルギー加速器研究機構での実験指導と勉学指導して下さった匂坂康男教授（弘前大学）、木村昭夫助教授（広島大学）に感謝します。

平成 14 年 3 月 31 日

中島秀樹

hidden@mac.com

<http://homepage.mac.com/hidden/>