

D A
461
1986
Ⓜ

| | |
|---------------|-------------------|
| 寄 | 贈 |
| 三木 一司 氏 | 平成 年 月 日 |

電子分光法による炭素同素体の電子構造の研究

1986年

三木 一司

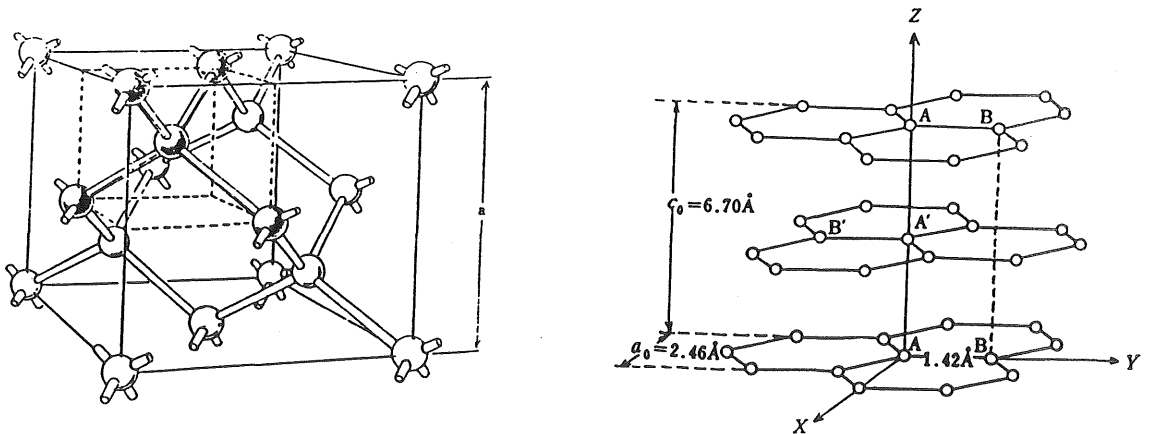
目次

| | |
|-----------------------------------|----|
| 第1章 序論 | 1 |
| 第2章 電子分光法及び低速電子線回折概 | 7 |
| 2.1 電子分光法及び電子線回折概要 | 7 |
| 2.2 低速電子エネルギー損失分光法とエネルギー損失関数 | 9 |
| 2.3 オージェ電子分光法 | 17 |
| 2.4 低速電子の平均自由行程 | 19 |
| 2.5 低速電子回折 | 24 |
| 第3章 実験装置及び測定手法 | 28 |
| 3.1 実験の概要 | 28 |
| 3.2 電子分光の高感度化及び高分解能化 | 30 |
| 3.3 真空系及びポータブル移送機構 | 43 |
| 3.4 試料の加熱及び冷却系 | 51 |
| 第4章 炭素同素体のエネルギー損失スペクトル | 56 |
| 4.1 炭素同素体の内殻遷移励起のエネルギー損失スペクトル | 56 |
| 4.1.1 内殻励起スペクトル | 56 |
| 4.1.2 ダイヤモンドの内殻励起スペクトル | 61 |
| 4.1.3 グラファイト及びグラッシーカーボンの内殻励起スペクトル | 69 |
| 4.2 ダイヤモンド薄膜の評価への応用 | 77 |

| | |
|--|-----|
| 第5章 第1ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の エネルギー損失スペクトル | 94 |
| 5.1 第1ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物 | 94 |
| 5.2 価電子励起領域のエネルギー損失スペクトル | 101 |
| 5.3 C(1s) & K(2p) 内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトル | 108 |
| 5.4 表面活性 | 118 |
| 第6章 アルカリ金属吸着系グラファイトの電子分光 | 136 |
| 6.1 グラファイト表面上のアルカリ金属吸着層 | 136 |
| 6.2 アルカリ金属吸着層の被覆率及び構造 | 137 |
| 6.3 アルカリ金属吸着系グラファイトの電荷移動 | 146 |
| 第7章 結論 | 155 |
| 謝辞 | |
| 参考文献 | |

第1章 序論

炭素は、その化学結合の多様性のために種々の多形を持ち、2つの典型的な結晶構造、すなわち 1-1 図に示すような立方晶であるダイヤモンド構造及び層状構造であるグラファイト構造を持つ。ダイヤモンドは強い sp^3 共有結合を持ち、エネルギーギャップの大きな半導体であり、高硬度で透過性に優れ、熱伝導率が高い。一方グラファイトは、面内は sp^2 共有結合で、面間は π 電子による弱いファンデアワールス力で結合しているため、層状構造となり、 π バンドの伝導帯と価電子帯の微少な重なりによって半金属となっているが、結合の大きな異方性を反映して、電気伝導度の異方性が約 3000 にも達する2次元の物質である。炭素には、更に生成条件の違いによって、グラッシーカーボンと呼ばれる非晶質物質が存在し、これは構造強化材料として応用されている。ダイヤモンド及びグラファイトは、結晶構造として基本的なものである上に、優れた物性を有するため、既に理論・実験の両面からの解明が進んでいるが、最近ではダイヤモンド及びグラファイトの物性を基に、これらの物性を更に生かす方向へと研究が進展している。



(a) ダイヤモンド ($a=3.57 \text{ \AA}$)

(b) グラファイト

1-1 図 ダイヤモンドとグラファイトの結晶構造

1つの方向は、物質科学の夢であるダイヤモンド合成を達成しようとする方向である。ダイヤモンド合成は、まず高温・高圧を用いて 1955年に米国 General Electric 社の Bundy らのグループによって達成された¹⁾。この技術は、既に数 mm 程度の大きさの単結晶が作製できる段階に至っており、焼結によって切削工具の先端に人工合成ダイヤモンドを取り付けるなど、特に高硬度を生かした応用がされている。高温・高圧を用いた方法とは別に、1971年、IBD(Ion Beam Deposition) 法によってシリコン上にダイヤモンド薄膜をコーティングする技術が Whittaker 社の Aisenberg らによって開発された²⁾。また最近では、無機材料技術研究所の瀬高らのグループが、プラズマ CVD(C_he_mi_ca_l V_ap_or D_ep_os_it_io_n) 法により、メタンを熱分解しダイヤモンドを作製する技術を開発している³⁾。これら気相成長法は、種々の基板物質の上にダイヤモンドをコーティングできる可能性があり、安価で大規模な応用が期待できる。しかも、高温・高圧を使った技術では不純物を取り除くのが原理的に困難であるのに対して、気相成長法では純度の高いダイヤモンドが作製できる可能性がある。この手法は、ダイヤモンドを半導体材料として用いる新しい半導体技術の発展に大きく寄与するものと期待される。

もう1つの研究の方向は、グラファイトの物性を利用した新物質の開発とその物性の解明である。層状物質であるグラファイトは、その層間に種々の原子・分子を挿入して新しい物質—人工合成金属と名付けるにふさわしい物質—をつくる⁴⁾。グラファイト層間化合物と名付けられたこの化合物は、もとのグラファイトが電荷密度の極めて小さい半金属であるのに対し、電荷密度が大きく、伝導性の高い金属であり、銅の伝導度を凌ぐ物質も合成されている。更に、アルカリ金属グラファイト層間化合物では、超伝導性をも示すようになる。これらの化合物の電気的特徴は、グラファイトの π 電子帯がほぼ元のグラファイトのままでありながら、層間物質からの電荷移動によって金属になっており、多

くの場合グラファイトの持つ2次元的な特徴が保たれていることによっている。

バルクから、表面に目を移していえば、ダイヤモンドは表面に切れた結合手を持ち、本質的に表面準位が存在する系である。このため、たとえばダイヤモンド(111)表面では 2×2 超格子構造の再配列を起こす事が、1966年に Lander と Morrison によって報告されている⁵⁾。つまり、この表面はバルクとは全く異なった電子構造を持つことを示している。他方、グラファイトは sp^2 共有結合が面内を向くため、原理的に表面準位を持たない層状物質である。このため、低温下においては、グラファイト表面上にキセノンなどの希ガスあるいは酸素等が物理吸着し、2次元格子を組むことが知られており、最近では、セシウム等のアルカリ金属の化学吸着などについての研究が成されてきている⁶⁾。これらの吸着系は、本質的に下地のグラファイトと相互作用の弱い2次元格子として観測される可能性がある。

本研究の目的は、前述した種々の炭素同素体の表面及びバルクの電子構造を、低速電子エネルギー損失分光法、オージェ電子分光法及び低速電子回折法を組み合わせることで系統的に解明することである。

種々の炭素同素体の電子構造の系統的解明により、電子分光法のダイヤモンド薄膜評価への応用、さらにグラファイトを基にした新物質—アルカリ金属グラファイト層間化合物及びアルカリ金属吸着系グラファイトの物性の解明も可能となる。すなわち、本研究はこれまで述べてきた2つの研究の方向に貢献できるものとする。

上述の研究を進める実験手段として、低速電子をプローブとして用いた電子分光法を採用した。この手法は、表面に敏感な測定法であると同時に、バルクの情報をも得られるという特徴を持っている。しかも、光電子分光法では空いた準位の状態密度について、低速電子エネルギー損失分光法では満ちた準位の状態密度について、そしてオージェ電子分光法では化学組成に関する知見が、

それぞれ得られるので、これらを組み合わせれば表面からバルクに亙る電子構造の全体像が把握できる。加えて、低速電子を用いたもう一つの測定手法である低速電子回折法によって、表面の2次元格子配列に関する情報を得ることも可能である。これらの分光法については、第2章で詳しく述べる。

以下、本論文の構成に従って述べると、第3章では、本研究に不可欠であった技術的工夫について述べる。実際の研究を行なうにあたっては、特異な物性に対処できるような種々の工夫が必要であった。ダイヤモンドは荷電ビームによって表面が容易にグラファイト化すること、更に良質な絶縁体であるため帯電による障害も問題となることから、電子分光の測定上の障壁となっている。従って本研究では、試料電流を抑えるため、電子を1個1個カウントするパルスカウント法を採用した。一方、アルカリ金属グラファイト層間化合物は活性な化合物で、酸素あるいは水蒸気に対して反応しやすく、大気中に曝すことなく、測定する工夫が必要である。この問題は、持ち運び可能な移送機構の考案によって解決した。こうした電子分光法の適用範囲を広める工夫に加えて、分解能をあげる工夫も行なった。

第4章では本研究の出発点として、エネルギー損失スペクトルから得られた、ダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの電子構造に関する知見について述べる。特に、この章で示す内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルは、空いた準位-伝導帯の状態密度を反映し、光電子分光によって得られる満ちた準位の状態密度と相補する重要な知見となる。このスペクトルは今まで高精度の測定がなされていなかったが、初めて $N(E)$ スペクトルとして得ることに成功し、伝導帯の状態密度に関する知見を得ることができた。エネルギー損失スペクトル及びオージェ電子スペクトルによって炭素同素体間の電子構造の違いが明確になったが、さらにこれらの分光法をダイヤモンド薄膜の評価に応用することを試みた。気相成長法によるダイヤモンド薄膜合成技術を確

立する上で、良質なダイヤモンドが合成できたかどうかを判断するための適切な評価法の確立が急務になっていたが、本研究では低速電子エネルギー損失分光がこの評価法に最適であることを初めて実証した。

第5章では、第1ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物 C_8K について、低速電子エネルギー損失分光法を用いて得られたその電子構造に関する実験結果及び解析について述べる。 C_8K の電子構造については、大野、中尾、上村 (ONK) による理論計算から、伝導電子は元のグラファイトの π バンドと金属カリウムの性格の強い3次元なバンドを占めることが示されおり、その結果は従来の多くの実験事実を説明しうるものであった。これに対して、1982年 Ritsko らは高速電子エネルギー損失スペクトルの解析結果から、この3次元的バンドの底がフェルミ準位より上 2.2 eV にあるとして、伝導電子は π 電子のみからなっていると主張した。この3次元的バンドの上の伝導電子の存否は超伝導などの現象を説明する上で重大な争点である。本研究では、内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルを精度良く測定することによって、上述の3次元的バンドの状態密度最大のエネルギー位置を実験的に決定し、実験誤差内で ONK 理論を支持する結果を得、Ritsko らの指摘が当たらないことを明確に示した。

更に低速電子エネルギー損失分光の測定を詳細に行なった結果、この化合物が常温では異常な表面活性を示すことが明らかになった。この表面活性は、裸のカリウム原子が活性中心となり、その活性中心が内部まで存在しているために、吸着が少なくとも原子層にして3層以上内部まで進行する点で、シリコン等の半導体のようなダングリングボンドによるものと著しく異なった新しいタイプのものであることも明らかになった。

第6章では、アルカリ金属吸着系グラファイトについて、電子分光の結果を述べる。セシウムをグラファイト表面に吸着していき、低速電子回折によって

観測した結果、第1ステージセシウムグラファイト層間化合物 C_8Cs と同じ面内構造である 2×2 構造がみられた。しかしながら、低速電子エネルギー損失スペクトル・オージェ電子スペクトルから、この2つは、電子構造に関しては全く異なっていることが明らかになった。また、セシウム吸着の際の低速電子エネルギー損失スペクトルから、セシウム吸着層からグラファイト層へ電荷が移動したことを示す自由電子によるプラズモンが観測され、オージェ電子スペクトル中にも新たなピークが観測されるようになる。本研究では、これら2つの現象を基にグラファイト層中に生じた自由電子の濃度を見積り、上述の2つの 2×2 構造を比較した。最後に第7章において全体を総括する。

第2章 電子分光法及び電子線回折概要

2. 1 電子分光及び電子線回折概説

表面及びバルクの電子構造を調べるには、固体表面に X 線・紫外線又は電子線を照射し、表面から放出される低速電子のエネルギーを分析する方法が有力である。これらの分光法においては、放出される電子の中に固体のバルク及び表面の電子準位の特定の組合せで特徴づけられるエネルギーのものが測定され、それによって固体中の元素の種類及びその電子状態が同定できる。しかも、数十 eV から数 keV 程度の低速電子をプローブに用いるため、固体中での平均自由行程は数 Å から 20 Å 程度となり、表面に敏感な測定が可能である。2-1-1 図に、代表的な電子分光法である光電子分光法、オージェ電子分光法及び低速電子エネルギー損失分光法を示す。各々の分光法において観測される電子が、固体表面近傍で異なった過程を経てきていることを示している。

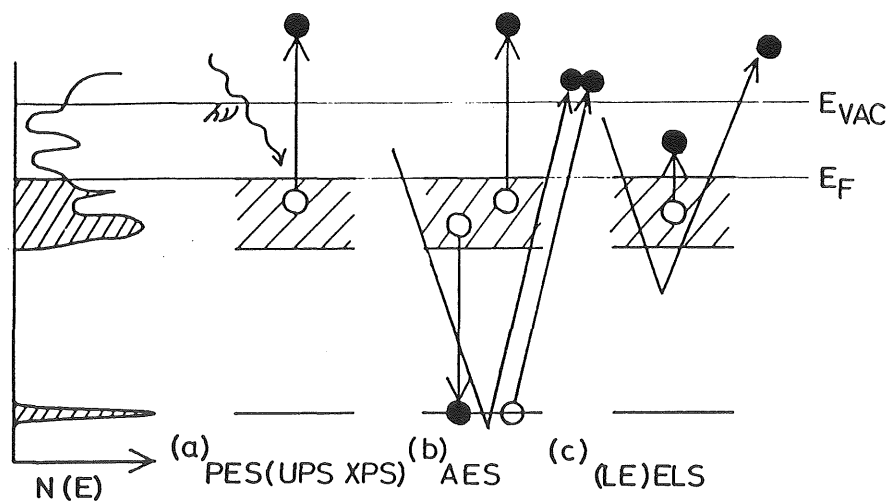


Fig. 2-1-1. 代表的な電子分光法 (a)光電子分光法 (b)オージェ電子分光法 (c) (低速電子)エネルギー損失分光法

光電子分光法は、X線・紫外線を表面に照射し、出てくる光電子のエネルギー分布を調べるものである。光電子のエネルギー分布が励起光のエネルギーと満ちた準位の状態密度によって決っているため、内殻準位や価電子帯の状態密度を直接観測する事ができる。この手法は従来、ヘリウム、アルミニウム・マグネシウム等の特性 X線を励起光としていたが、放射光が利用できるようになってからは、励起光のエネルギーを連続的に変化させることによって光電子の脱出深さを連続的に変化させる事が可能となり、表面の電子構造の解明に威力を発揮している。

オージェ電子分光法は、X線、数 keV 程度の電子やイオンを固体表面に照射し、その結果出てくる電子のエネルギー分布を調べるものである。後述するように、オージェ電子のエネルギーは内殻電子構造によって決っているため、逆にそのエネルギーから元素の種類を特定することができる。この分光法によって表面近傍の構成元素の知見を得ることができ、表面の清浄度のチェック、あるいはアルゴンやキセノン等のスパッタリングと組み合わせて深さ方向のプロファイルを得るため等に広く使われている。

低速電子エネルギー損失分光法は、近年になって固体のバルク及び表面の電子状態の研究に広く用いられる様になってきた分光法である。その原理は、数 eV から数 keV 程度の低速電子を固体表面に照射し、表面近傍でプラズモン励起・バンド間遷移等を起こしてそのエネルギーの一部を失って戻ってくる電子のエネルギー分布を測定する事によって、逆に固体表面及びバルクで起こる種々の励起を調べるものである。

低速電子が表面に敏感であることを利用したもう一つの手法は、表面の2次元的な構造解析を行なう低速電子回折法である。表面の構造解析法には、この他に反射型高速電子回折がある。前者の場合には、数十 eV 程度の低速電子を試料に垂直な方向から入射させると、試料の表面は垂直な方向の周期性が失わ

れているために、この方向には散乱波が強め合う干渉は生じず、2次元的な回折だけが起こる。後者の場合は、数十 keV 程度の高エネルギーの電子線を平らな試料表面に浅い角度で入射させた結果、入射電子の運動量の、表面に垂直な方向の成分が極めて小さいため、その回折像が表面の原子構造を示すというものである。

本研究では、オージェ電子分光法を化学組成分析手段として用いて清浄度のチェック等を行い、低速電子エネルギー損失分光法によって電子構造の知見を得ることとした。アルカリ金属吸着系グラファイトの研究では、表面構造解析に低速電子回折を用いた。この3つの実験手段と低速電子の平均自由行程については、以下に詳しく述べる。

2. 2 低速電子エネルギー損失分光法とエネルギー損失関数

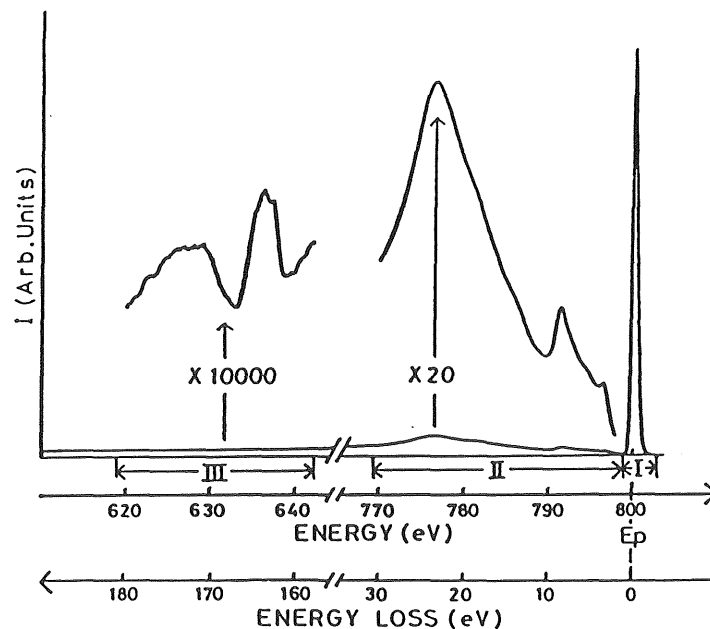


Fig. 2-2-1 実際に観測された低速電子エネルギー損失スペクトルの例⁷⁾

実際に観測された低速電子エネルギー損失スペクトルの例⁷⁾を 2-2-1 図に示す。低速電子エネルギー損失分光法 (LEELS : Low-energy Electron Energy Loss Spectroscopy) は、数 eV から 2 keV 程度のエネルギーを持つ低速電子を固体表面に照射し、非弾性散乱されて戻ってくる電子のエネルギー分布を調べるものである。非弾性散乱は、クーロン相互作用を通じて、固体中あるいは固体表面近傍での入射電子と種々の素励起との相互作用によって起きるものであり、観測されるスペクトルから、これら種々の素励起に関する知見が得られる。

実際には、非弾性散乱される電子の数に比べ、弾性散乱されて再び真空中に戻ってくる電子の数の方が圧倒的に多い。この弾性散乱されて戻ってきた電子がピークとして観測されたものが、図中の領域 1 である。領域 2、3 はエネルギー損失領域である。領域 2 は価電子励起領域と呼ばれ、この領域で観測される素励起は、プラズモン励起やバンド間遷移あるいはエキシトン励起等である。領域 3 は内殻電子励起領域と呼ばれ、この領域では内殻を始状態とする遷移を観測しており、そのスペクトルは伝導帯の状態密度を反映していると考えられる。

以下、エネルギー損失スペクトルで観測される電子が固体表面近傍でどのような過程を経て出てくるかについて詳しく述べる。電子が固体と相互作用してエネルギー損失する過程は、電子が相互作用を起こす場所によって次の 2 つに分けられる。

(1) バルク損失：固体中に侵入した電子が、固体中の素励起と相互作用する場合

(2) 表面損失：固体表面近傍に励起された素励起と入射電子が相互作用する場合

これらの損失過程を経て非弾性散乱された電子のエネルギー分布が、どのよ

うな固体中の性質を反映しているかを直感的に理解するには、誘電理論の導入が有効である。この理論は、素励起を電子ガスの遮蔽作用すなわち誘電応答という形で捉えるマクロな理論である。複素誘電率 $\epsilon = \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2$ で表される物質と入射電子の相互作用を考えると、この入射電子のクーロン場は、物質中に空間及び時間に依存した分極場をつくる。この分極場は時間及び空間によってフーリエ変換することができる。等方的な媒質中では分極場 $D(\omega, \mathbf{k})$ は $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ によって遮蔽されているので、パワー散逸の時間平均 $P(\omega, \mathbf{k})$ は、以下のように表わされる⁸⁾。

$$\begin{aligned}
 P(\omega, \mathbf{k}) &= \frac{1}{4\pi} \operatorname{Re} \{ D(\omega, \mathbf{k}) e^{-i\omega t} / \epsilon(\omega, \mathbf{k}) \} \operatorname{Re} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (D(\omega, \mathbf{k}) e^{-i\omega t}) \right\} \\
 &= \frac{1}{8\pi} \cdot \omega \cdot \frac{\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})}{|\epsilon(\omega, \mathbf{k})|^2} \cdot D^2(\omega, \mathbf{k}) \\
 &\propto \frac{\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})}{|\epsilon(\omega, \mathbf{k})|^2} = -\operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\epsilon} \right\} \dots\dots (2.1)
 \end{aligned}$$

- $\operatorname{Im}(1/\epsilon)$ はエネルギー損失関数と呼ばれ、バルク損失はエネルギー損失関数に比例する。一方、電子が固体中に入らず表面でエネルギーを失う表面損失の場合は、誘電関数による遮蔽が ϵ では無く $\epsilon + 1$ になるので、パワー散逸は次式で表される。

$$P(\omega, \mathbf{k}) \propto \frac{\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})}{|\epsilon(\omega, \mathbf{k}) + 1|^2} = -\operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\epsilon + 1} \right\} \dots\dots (2.2)$$

- $\operatorname{Im}\{1/(\epsilon + 1)\}$ は表面損失関数と呼ばれ、表面損失はこの関数に比例する。以上のことから、低速電子エネルギー損失スペクトルはエネルギー損失関数及び表面損失関数を反映していることが分かる。これを量子論的に厳密に扱ってみる。

まずバルク損失については、エネルギー損失過程はボルン近似が成り立つ領域では以下のように取り扱える⁹⁾。

電荷 e を持つ電子がエネルギーと運動量を電子ガスへ移送する過程を考える。電子が十分高速で走っているならば、その散乱を記述するのにボルン近似が適用できる。2次摂動の”黄金則”を用いて、電子から電子ガスへ運動量 $\hbar \mathbf{k}$ 、エネルギー $\hbar \omega$ が移送される単位時間当りの確率 $W(\omega, \mathbf{k})$ は、

$$W(\omega, \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{2\pi e^2}{k^2} \right)^2 \sum_n |\rho_{mn}|^2 \delta(\omega - \omega_{mn}) \dots\dots (2.3)$$

と計算できる。 $\rho_{mn}(\mathbf{k})$ は電荷密度演算子のフーリエ成分で、以下の式で表される。

$$\rho_{mn}(\mathbf{k}) = \langle m | \sum_j \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | n \rangle \dots\dots (2.4)$$

また、 ω_{mn} は $n \rightarrow m$ 遷移エネルギーを表わす。一方、点電荷に対する電子ガスの誘電応答は、波数と振動数に依存する縦の誘電率 $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ で表される。

$$\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{k})} - 1 = \frac{4\pi e^2}{\hbar^2 k^2} \sum_n |\rho_{mn}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{mn} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{mn} + i\delta} \right\} \dots\dots (2.5)$$

この式の和の中は次式を用いて $1/\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ の実部と虚部を分離することができる。

$$\frac{1}{x - a + i\delta} = P \cdot \frac{1}{x - a} - i\pi\delta(x - a) \dots\dots (2.6)$$

式 (2.6) を用いて式 (2.5) から、

$$\operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})} = 1 + \frac{4\pi e^2}{\hbar^2 \mathbf{k}^2} \sum_n |\rho_{mn}|^2 \cdot \text{P} \cdot \left\{ \frac{2\omega_{mn}}{\omega^2 - \omega_{mn}^2} \right\} \dots (2.7)$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})} = - \frac{4\pi e^2}{\hbar^2 \mathbf{k}^2} \sum_n |\rho_{mn}|^2 \{ \delta(\omega - \omega_{mn}) - \delta(\omega + \omega_{mn}) \} \dots (2.8)$$

が分離できる。更に式 (2.3) に式 (2.8) を代入して、微分散乱断面積が以下のように得られる。

$$W(\omega, \mathbf{k}) = \frac{8\pi e^2}{\hbar \mathbf{k}^2} \left(- \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})} \right) \dots (2.9)$$

誘電理論による考察と同様、バルク損失がエネルギー損失関数によってきまっていることが分かる。

この式は、マクロな量 $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ によって表現されているが、その物理的意味について考えてみる。式 (2.9) が極大値をとるのは $\varepsilon_1 = 0$ の場合と ε_2 が極大値をもつ場合の2つである。 $\varepsilon_1 = 0$ は、伝導電子ガスの集団的な縦波の励起（プラズモン励起）の実現条件を表している。 ε_2 が極大値をもつ場合は、第4章冒頭で述べるようにバンド間遷移が強くおきる場合に対応する。しかしながら、実際にエネルギー損失スペクトル $\operatorname{Im}(-1/\varepsilon)$ に表れる極大値のエネルギー位置は、このいずれかの条件を満たしているエネルギー位置からは若干ずれている。そのため厳密には、得られたエネルギー損失スペクトルを Kramers-Kronig 変換することによって実部 $\operatorname{Re}(-1/\varepsilon)$ を得、これらから ε_1 と ε_2 を求める解析が必要になる。しかし、エネルギー損失スペクトルの観測が当初からプラズモン主体であったことが示しているように、多くの場合プラズモンの励起を起源とする大きなピークによって、ほとんどの構造が決定されている。その大きなピークのエネルギー位置は ε_1 が0を横切るエネルギー

一位置と考えてよい。またデルタ関数的にバンド間遷移が起きれば、 ε_2 が極大値を持つエネルギー位置はエネルギー損失スペクトル中に観測されるピークのエネルギー位置と厳密に一致する。従って、分子的な遷移をみているような場合には、 ε_2 が極大値を持つエネルギー位置とエネルギー損失スペクトルが極大値を持つエネルギー位置は一致していると考えてよい。

表面損失については Mills らが以下のような議論を行っている^{10) 11) 12)}。

固体表面を $z=0$ とし、 z が正領域で真空、負領域で固体内部となるように座標をとり、 x 、 y を固体表面に平行にとる。 $\hbar = 1$ とする一般的なシュレジンガー方程式 (2.10) を出発点として、固体の外側から電子が入射し、固体表面で散乱を受ける場合を考える。

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r},t)\right] \Psi = i\frac{\partial \Psi}{\partial t}(\mathbf{r},t) \quad \dots\dots(2.10)$$

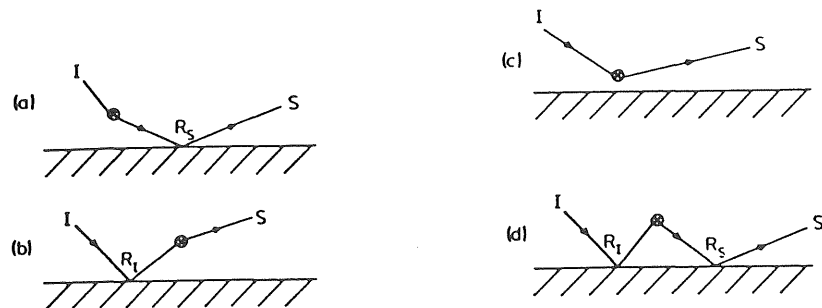
ここで $V_0(\mathbf{r})$ は固体中において電子が遭遇する複素光学ポテンシャルで、その虚部は吸収を表す。それゆえ、この量は平均自由行程や誘電関数と結び付けられる。ジェリウム・モデルの精神から、 $V_0(\mathbf{r})$ は z のみに依存すると仮定する。この量は固体中では 0 では無い値を持つ。 $\phi(\mathbf{r},t)$ を 0 とし、入射電子と鏡面反射した電子を考えると、後者の強度は $V_0(\mathbf{r})$ の虚部に従って減衰する。 $\phi(\mathbf{r},t)$ は時間に依存する静電ポテンシャルで、固体外から入射する電子がこれに遭遇する。シュレジンガー方程式 (2.10) をフーリエ変換し、積分方程式に変換する。この式はグリーン関数を導入することにより、適当な境界条件を満たすように繰返し法により解ける。ボルン近似によって、次のような微分散乱断面積が書き下されている。

$$\frac{d^2 S}{d\omega d\Omega} = \frac{m^2 e^2}{2\pi \cos \theta_i} \cdot \left(\frac{K^s}{K}\right) \cdot \frac{1}{q_{\parallel}^2} \cdot P(q_{\parallel}, \omega) \dots\dots (2.11)$$

$$\times \left[\frac{1}{q_{\parallel} + iKz^s + iKz} + \frac{R_s}{q_{\parallel} - iKz^s + iKz} + \frac{R_l}{q_{\parallel} + iKz^s - iKz} + \frac{R_s R_l}{q_{\parallel} - iKz^s - iKz} \right]$$

ここで θ_i は電子の入射角、 Kz 、 Kz^s は入射電子及び散乱電子の波数の平行成分、 R_l 、 R_s は損失を受ける前後の複素反射係数、関数 $P(q_{\parallel}, \omega)$ は表面構造因子を表している。

2-2-2 図に、式 (2.11) の右辺の 4 項に対応する各過程が示してある。式中 R_l あるいは R_s に比例する項は 2 段階散乱過程で、それぞれ DL(Diffraction-Loss) 過程 (a)、LD(Loss-Diffraction) 過程 (b) である。反射係数が 1 の項は 1 段階散乱過程で、図の (c) に示した過程に対応する。最後に $R_l \cdot R_s$ に比例する項は 3 段階過程で、DLD 過程である。実際にどの項の寄与が大きいかは、励起された場の揺らぎに比べてドブroy波長が十分大きいときには簡単に評価できる。このことは誘電理論の考え方として既に使われている。このときには、 $\hbar\omega/E_0 \sim \hbar\omega/E_s \ll 1$ で、それゆえ $Kz^s \sim Kz \gg q_{\parallel}$ である、従って 2 段階散乱過程のみが大きな寄与をする。



2-2-2 図 表面損失の 4 つの散乱過程 (a) LD 過程 (b) DL 過程 (c) 1 段階散乱過程 (d) DLD 過程

2 段階散乱過程のみが寄与しているとして、鏡面反射に近い方向に散乱された電子については、エネルギー保存則 (2.12) を用いて、

$$Kz^s - Kz = \frac{1}{v_{\perp}} (v_{\parallel} \cdot q_{\parallel} - \omega) \dots\dots (2.12)$$

式 (2.11) は次式のように書き表される。

$$\frac{d^2 S}{d\omega d\Omega} = \frac{m e^2 v_{\perp} K^s}{2\pi \cos \theta_{iK}} \frac{|v_{\perp} q_{\parallel} (R_s + R_l) + i (R_l - R_s) (\omega - v_{\parallel} q_{\parallel})|^2}{q_{\parallel}^2 [v_{\perp}^2 q_{\parallel}^2 + (\omega - v_{\parallel} q_{\parallel})^2]} \cdot P(q_{\parallel}, \omega) \dots\dots (2.13)$$

v_{\perp} 、 v_{\parallel} は表面に対する電子の垂直速度成分、平行速度成分である。式 (2.13) 中の $P(q_{\parallel}, \omega)$ は中性子散乱等で見られる動的構造因子に対応する量であり、 $z < 0$ に等方的に広がっている系については、式 (2.14) で与えられる。

$$P(q_{\parallel}, \omega) = \frac{2 \cdot q_{\parallel}}{\pi} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega, k) + 1} \right) \dots\dots (2.14)$$

実際には、表面損失とバルク損失は同時に起こるので、これら 2 つの式の重ね合わせで実際のエネルギー損失スペクトルが記述できる。

バルク損失の場合と同様に、式 (2.13) の物理的意味について考える。 ε_2 が極大値を持つ場合にこの式は極大値を持つが、バルク損失と異なるのは、 $\varepsilon_1 = 0$ ではなく $\varepsilon_1 + 1 = 0$ の場合に極大値をもつことである。

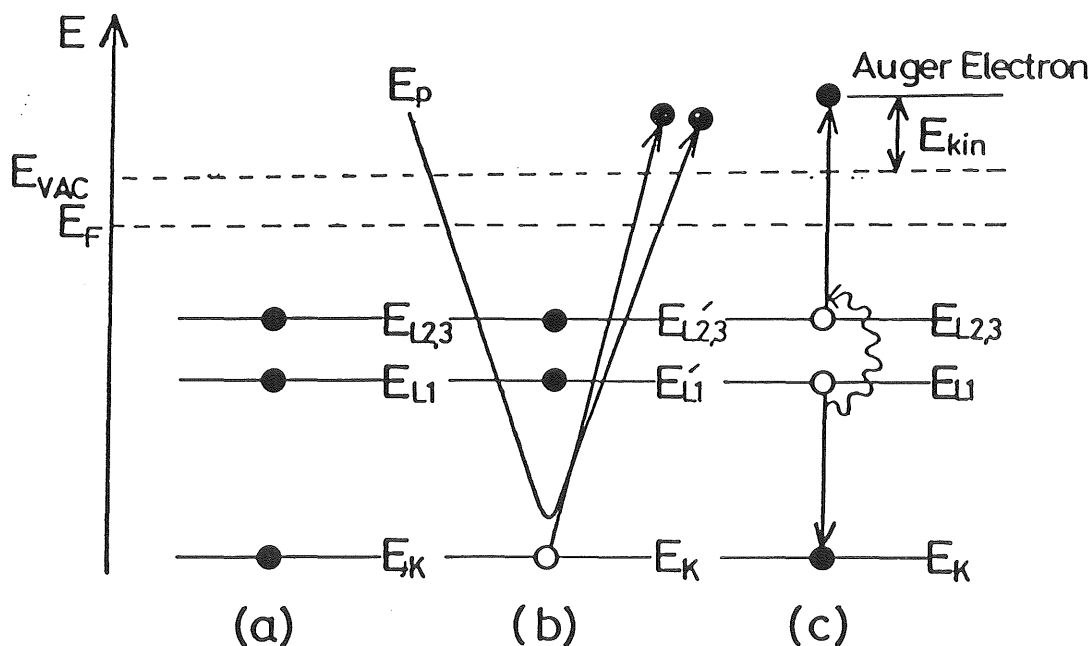
$\varepsilon_1 + 1 = 0$ は表面プラズモンの励起条件を示している。固体と真空 ($\varepsilon_1 = 1$) との境界が生じることによって、バルク内部のプラズモン励起条件が変形したものである。 ε_2 が極大値を持つ場合には、バルクのバンド間遷移に加えて、表面準位が関与した遷移が観測される。特に表面準位間の遷移は分子的な遷移

の場合が多く、Kramers-Kronig 変換を行なわなくても、エネルギー損失スペクトルのピークをもって ϵ_2 の極大値と考えても良いことが多い。

また、バルク損失と表面損失とでは波数依存性にも大きな違いがある。バルク損失の場合は k^{-2} 依存性である。これに対して表面損失の場合、Mills らが式 (2.13) から出発して指摘しているように、DL 過程では k^{-4} 依存性になっている¹²⁾。

2. 3 オージェ電子分光法

オージェ電子分光法 (AES : Auger Electron Spectroscopy) は、数 keV 程度の電子あるいは X 線やイオンを固体表面に照射し、後述する過程を経て真空中に出てきた電子のエネルギー分布を調べるものである。



2-3-1 図 オージェ電子スペクトルの原理

2-3-1 図にオージェ電子分光法の原理を示した。いま、ある原子の内殻電子準位 K 殻、L₁ 殻、L_{2,3} 殻のエネルギーを、それぞれ E_K、E_{L1} 及び E_{L2,3} の元素とする。固体に数 keV 程度の電子を入射させ、K 殻電子を励起させて空準位をつくると、L₁ 殻電子がこの空準位に落ち込む。この場合、特性 X 線を放出するのが一般的だが、輻射を伴わない過程がオージェ過程である。特に軽元素ではオージェ過程が支配的である。この過程においては、L_{2,3} 殻の電子が K 殻と L₁ 殻のエネルギー差 E_K - E_{L1} をもらって真空中に飛び出す。この過程を KLL オージェ電子過程と呼び、飛び出したオージェ電子は以下の式で表されるエネルギー E_{kin} を持つ。

$$E_{kin} = (E_{L1} - E_K) + E_{L2,3} - E_{vac}, \text{ 但し } E_{vac} \text{ は真空準位} \\ \dots\dots(2.15)$$

内殻電子準位のエネルギーは各元素に固有のものであるから、観測されるオージェ電子のエネルギーも元素固有である。従って、内殻構造を持たない水素及びヘリウムを除けば、オージェ電子分光法で構成元素を分析することができる。オージェ電子分光法も、低速電子エネルギー損失分光法同様、低速電子をプローブとしているため、表面に非常に敏感であるという特徴を持ち、表面の清浄さをチェックする手段等に使われている。

オージェ過程は中間及び終状態である空準位が価電子帯 (V: Valence band) にあることがあり、これを KVV オージェ過程と呼ぶ。このとき、前述の式は以下の様になる。

$$E_{kin} = (E_V - E_K) + E_V - E_{vac} \dots\dots(2.16)$$

価電子帯は分布を持っているので、観測されるオージェ電子スペクトルは、価電子帯の状態密度を自己たたき込み積分した形をしている。

実際のスペクトルを解析する際、オーজে電子のエネルギーは慣習的に1次微分の極小値で表し、その強度は極大値と極小値の差 (p-p : peak to peak) で示すことになっている。何れも、関与する内殻電子準位や価電子帯の状態密度が変わらないことを前提としており、構成元素の比を求める際に用いる感度係数は形状因子を含んでいる。オーজে電子のエネルギー及び感度係数は既に各元素について調べられており、ハンドブックにまとめられて市販されている。

2. 4 低速電子の平均自由行程

この節では低速電子の平均自由行程について解説する。平均自由行程は電子分光の分析深さや感度を決めている重要な量である。

エネルギー E を持つ電子が、始めに数 I_0 あったとし、進行方向に座標 x をとると、電子の数 I は進行と共に減少してゆき、距離 x の関数として次式で表される。

$$I = I_0 \cdot \exp[-x / \lambda(E)] \dots\dots(2.17)$$

式中の減衰係数 $\lambda(E)$ を平均自由行程と呼び、これによって電子分光で観ている分析深さの目安が与えられる。平均自由行程は、式 (2.9) で表される微分散乱断面積 $W(\omega, \mathbf{k})$ を用いて計算できる¹¹⁾。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda(E)} &= \int W(\omega, \mathbf{k}) d^3\mathbf{k} d(\hbar\omega) \\ &= \frac{8\pi e^2}{\hbar} \int \frac{1}{k^2} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})} d^3\mathbf{k} d(\hbar\omega) \dots\dots(2.18) \end{aligned}$$

自由電子ガスの場合、損失関数は次式 (2.19) で表される。

$$\text{Im} \frac{-1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})} = \frac{\pi}{2} \cdot \omega_p \cdot \delta(\omega - \omega_p) \dots\dots (2.19)$$

この式を、式 (2.18) に代入し、カットオフ波数 k_c までの全波数域にわたって積分する。 ω_p はプラズモンの波数である。

$$\frac{1}{\lambda(E)} = \frac{e^2 \omega_p}{\hbar \cdot V^2} \cdot \ln\left(\frac{V \cdot k_c}{\omega_p}\right) \dots\dots (2.20)$$

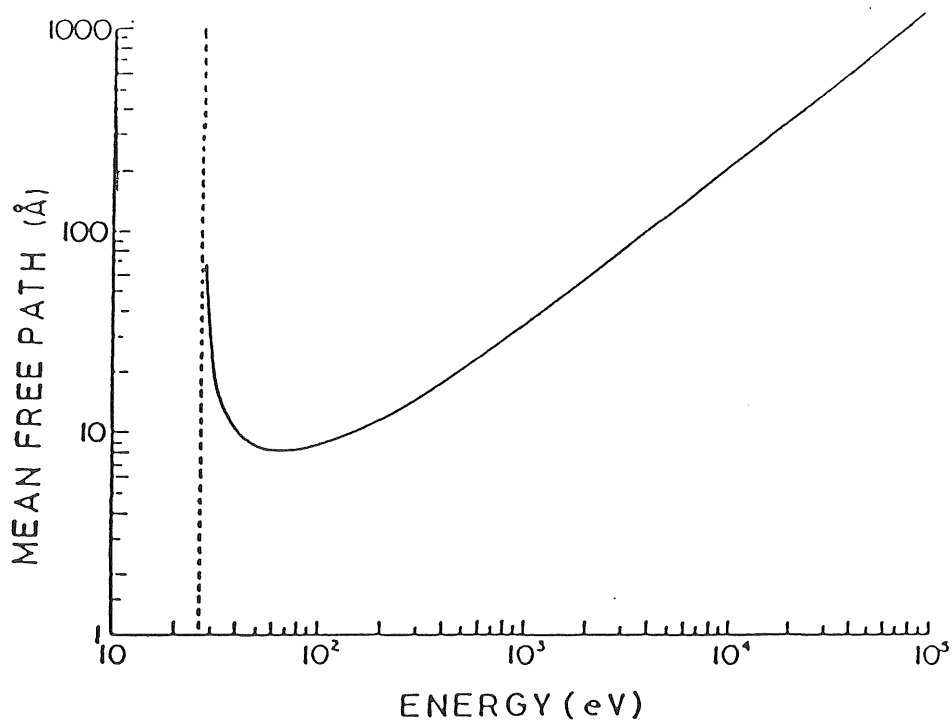
式中の V は電子の速度で、カットオフ波数は、これ以上波数が大きいとプラズモンが崩壊することからくる波数の上限で、次式で決まる。

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k}_F + \mathbf{k}_c)^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_F^2}{2m} = \hbar \omega_p \dots\dots (2.21)$$

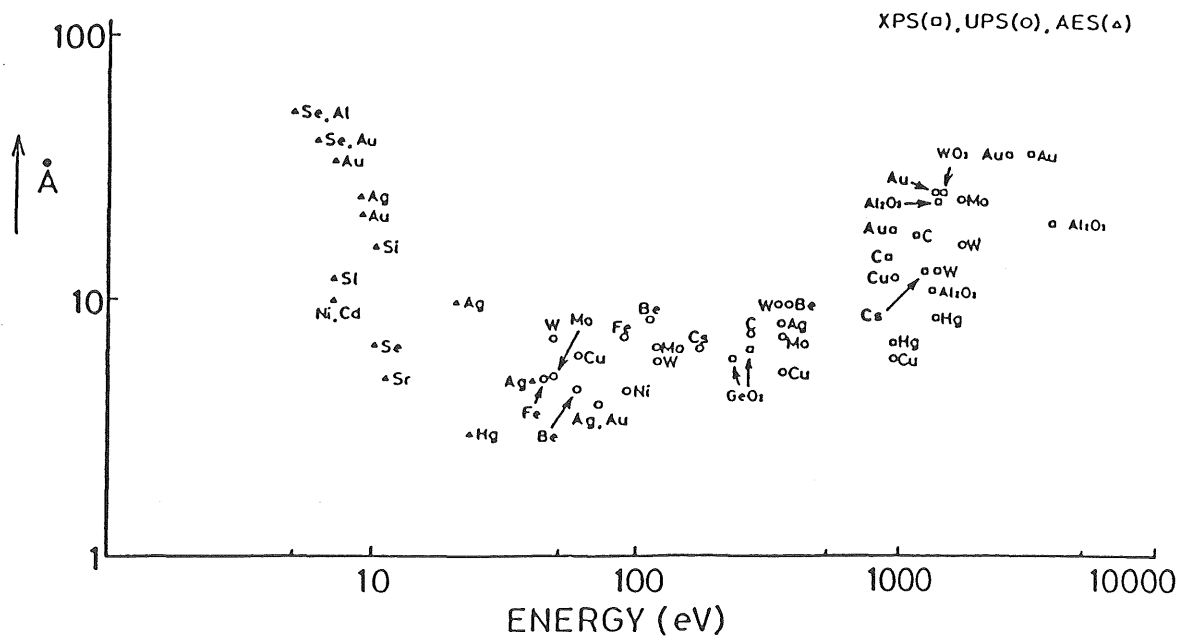
k_F はフェルミ波数である。式 (2.21) を式 (2.20) に代入し電子のエネルギー E 、プラズモンのエネルギー E_p 及びフェルミ・エネルギー E_F で書き表すと、次式が得られる¹³⁾。

$$\lambda(E) = \frac{2\hbar^2}{m e^2} \cdot \frac{E}{E_p} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{\sqrt{E_F + E_p} - \sqrt{E_F}}{\sqrt{E} - \sqrt{E - E_p}}\right)} \dots\dots (2.22)$$

2-4-1 図にアルミニウム ($E_p = 26.4 \text{ eV}$ 、 $E_F = 13 \text{ eV}$) に関し、この式 (2.22) をプロットしたものを示す。共にプロットしてある実験値とよく一致している。ここで興味あることは、フェルミエネルギーとプラズモンのエネルギーの和 ($E_p + E_F$) で発散していることで、このエネルギー以下ではプラズモンの励起が不可能であることが分かる。



2-4-1 図 自由電子ガスの平均自由行程 (Quinn モデル) ¹³⁾



2-4-2 図 平均自由行程の実験例 ¹⁴⁾

光電子分光、オージェ電子分光によって、多くの物質に関して平均自由行程が求められている。Brundle がまとめた結果¹⁴⁾を 2-4-2 図に示すが、物質によらず平均自由行程はほぼ 1 つの曲線上に乗っている。電子のエネルギーが数十 eV 程度の所で極小値 5 Å 程度となり、それより高いエネルギーでは、エネルギーが高くなるにつれて平均自由行程が長くなっている。実測例は自由電子ガスについて求めた平均自由行程の曲線ともよく一致している。但し、前述のモデルでは発散がみられたが、実測では発散がみられない。これは実際の物質ではバンド間遷移による吸収があるためである。電子のエネルギーが低くなっても平均自由行程が長くなる傾向がみられるが、これはバンド間遷移に関与する電子の数（有効電子数）がエネルギーが低くなるにつれて少なくなるためである。

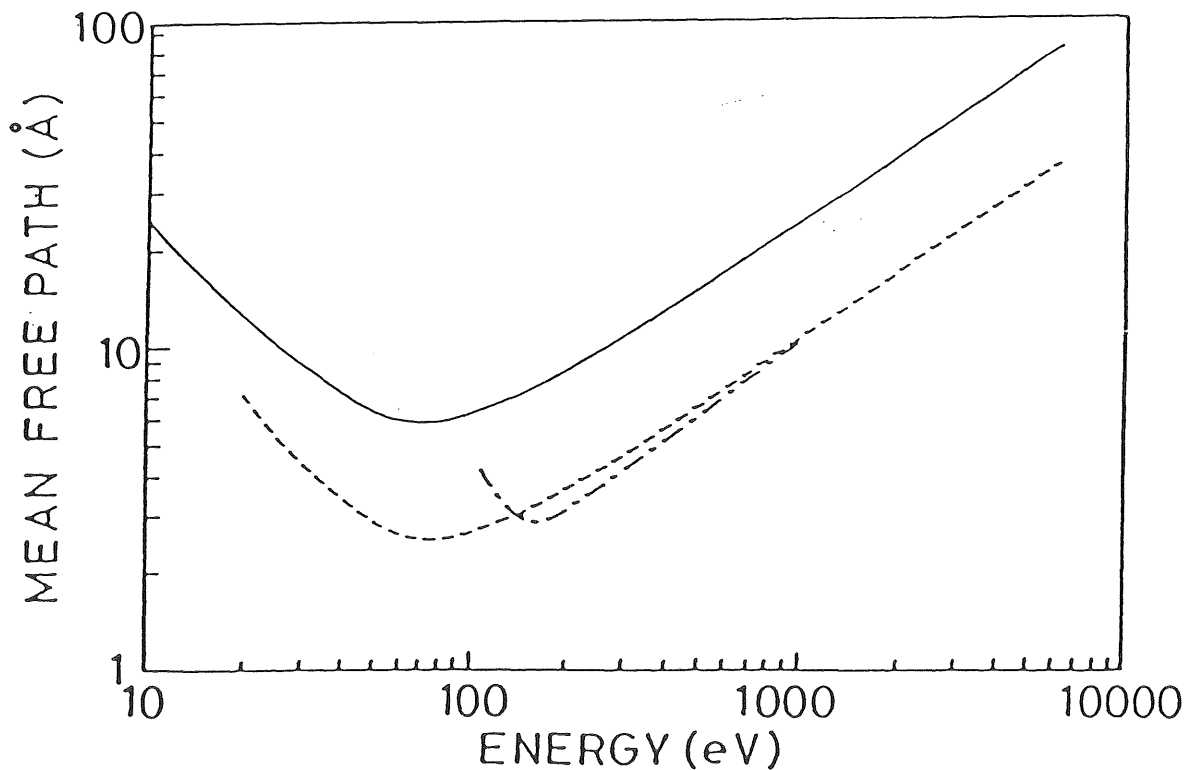
光電子分光やオージェ電子分光では、入射する光や電子の平均自由行程が充分長いため、分析深さは前述の平均自由行程で規定される。しかし、低速電子エネルギー損失分光においては、入射・出射の 2 度にわたって減衰を受けることを考慮に入れる必要がある。電子のエネルギーが E のときの平均自由行程を $\lambda(E)$ とすると、入射時の平均自由行程 $\lambda_{in} = \lambda(E)$ と出射時の平均自由行程 $\lambda_{out} = \lambda(E - \Delta E)$ を用いて、実際の平均自由行程（分析深さ） λ_0 を以下の式で表すことができる。

$$\frac{1}{\lambda_0(E, E - \Delta E)} = \frac{1}{\lambda(E)} + \frac{1}{\lambda(E - \Delta E)} \dots\dots (2.23)$$

実際の測定ではエネルギー分析器に円筒鏡型エネルギー分析器（CMA : Cylindrical Mirror Analyzer）を用いているため、出射電子は試料表面の法線に対して 42.1° の角度で出てくる。これを考慮すると次式になる。

$$\frac{1}{\lambda_p(E, E-\Delta E)} = \frac{1}{\lambda(E)} + \frac{\cos(42.3^\circ)}{\lambda(E-\Delta E)} \dots\dots (2.24)$$

エネルギー損失が 10 eV のときの実効平均自由行程（分析深さ）が、2-4-3 図中に破線で示してある。1 点鎖線はエネルギー損失が 100 eV のときである。この図が示すように、低速電子エネルギー損失分光法は他の電子分光に比べて深さ方向の分解能が優れており、入射電子エネルギーを 100 eV から 2000 eV まで変化させることによって、分析深さを 3 Å 位から 15 Å まで連続的に変化させることができる。

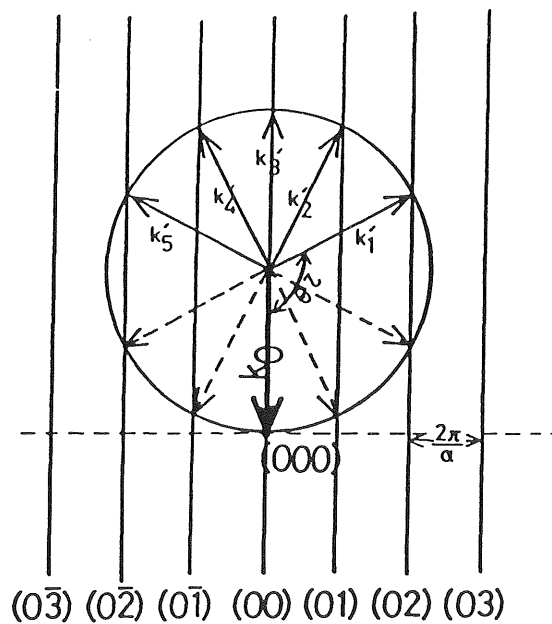


2-4-3 図 実効平均自由行程（分析深さ）

2. 5 低速電子回折 (LEED : Low Energy Electron Diffraction)

前節で述べた通り、数十 eV 程度の低速電子に対する散乱断面積は大きいので、低速電子を用いた電子回折は表面の原子配列に対して非常に敏感である。表面に垂直な方向の周期性が失われて原子の配列が2次元になっているので、電子線は試料に垂直な方向では散乱波を強めあったり弱めあったりする干渉ができない。その結果、二次元的な回折が生じるが、後述するように回折条件が緩和されているため、どのようなエネルギーでも、どのような配置であっても回折が生じる。

2-5-1 図は、原子の2次元配列に対するエヴァルト球を作図したものである。2次元配列の逆格子は、面間の距離を無限にした結果、一枚の原子面だけが残るとして、原子面に垂直な無限に伸びたロッドと考えられる。回折は、逆格子ロッドがエヴァルト球を切る全ての点で生じる。



2-5-1 図 低速電子回折の原理 (エヴァルト球)

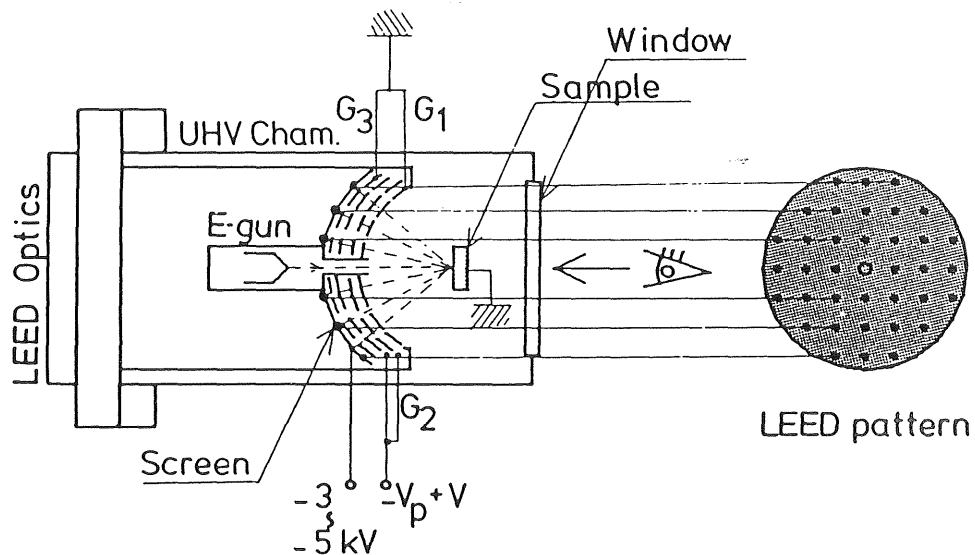
エヴァルト球の半径は入射電子エネルギーを E 、波数ベクトルを k とすると、プランク定数 \hbar と電子の質量 m を用いて次式で表される。

$$E = (\hbar^2 / 2m) k^2 \dots\dots(2.25)$$

逆格子ロッドは、2つのミラー指数 h と k だけで指定できる。表面の面内にある逆格子ベクトル g_{hk} は一般に (2.26) 式となる。

$$g_{hk} = h a_1^* + k a_2^* \dots\dots(2.26)$$

角度 ϕ で入射する波数ベクトル k_0 の電子線は、真空側に後方散乱される電子線 k_1^* 、 k_2^* 、 k_3^* 、 k_4^* 及び k_5^* を生じる。

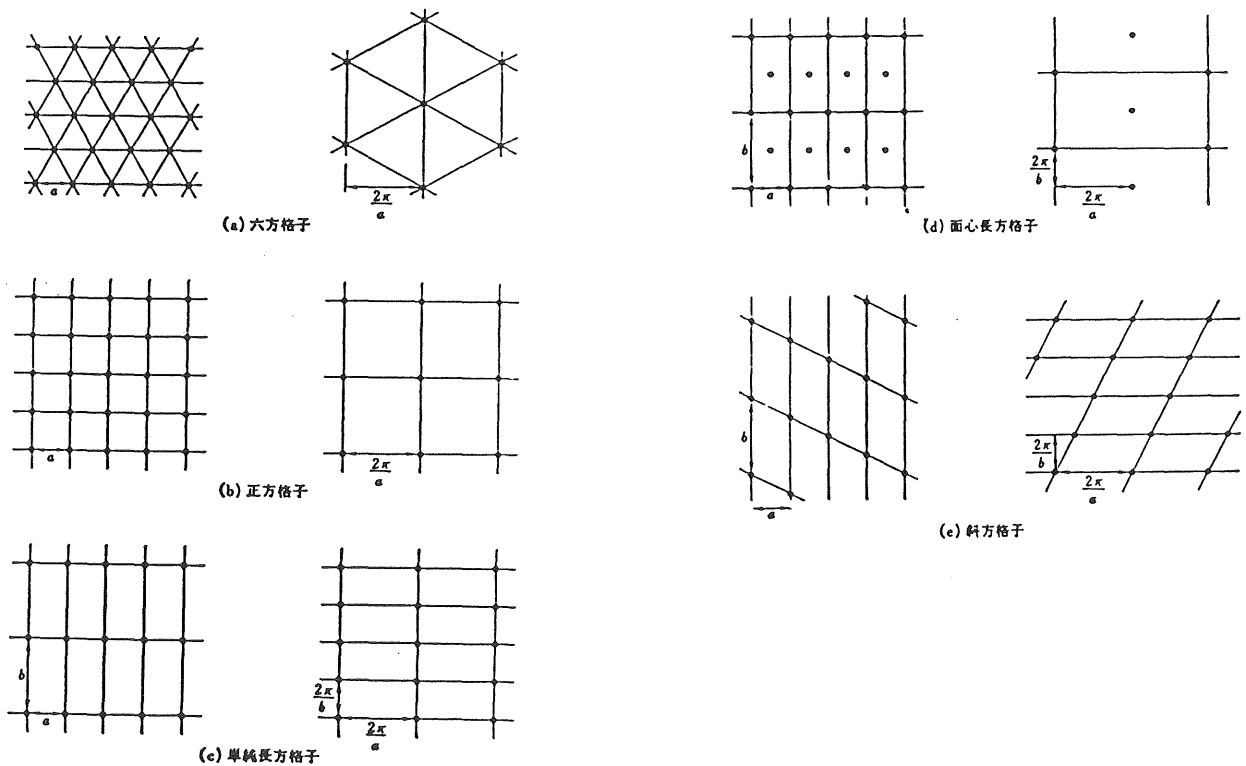


2-5-2 図 低速電子回折の測定概要

実際の測定方法の概要を 2-5-2 図に示した。超高真空中に設置された LEED Optics は、電子銃と蛍光面及び 4 枚のグリッドからなっている。蛍光面及び 4 枚のグリッドは、球の一部を試料からみて 120° 分切り取った形をしている。

電子銃で、この中心から電子 ($-V_0$) を試料に照射させ、弾性散乱された電子の位置を蛍光板によって観測するわけである。散乱された電子の軌道を変化させないようにグリッド G_1 は接地し、グリッド G_2 には散乱電子のみを通過させるように阻止電圧をかける。この散乱電子を $3\sim 5$ keV まで加速して蛍光面を光らせ、反対側に付けてある窓から観測する。図右に示したのは、そのようにして観測される LEED パターンである。

観測された LEED パターンは表面構造の対称性を反映しており、この LEED パターンを解釈する上で、表面構造の対称性を理解することは最も重要なことである。2-5-3 図は、2次元におけるブラベー格子を示したものである。少数の回転操作及び鏡映操作によって、不変な格子はこの5種類に限られる。



2-5-3 図 2次元のブラベー格子とその逆格子

表面構造は、結晶基板から予想される表面構造を基準として表される。今、結晶内部で表面に平行な面内での格子ベクトルを、

$$T = n_1 a + n_2 b$$

とする。もし表面が再配列あるいは吸着原子・分子が異なった配列をしていて、これが次のような格子をとるとする。

$$T_s = m_1 a_s + m_2 b_s$$

ここで、 $a = p \cdot a_s$ 、 $b = q \cdot b_s$ で p 、 q が整数であれば、表面構造は Wood によって導入された簡単な表記で表される。Si(111)7×7 と表された場合、 p 、 q が各々 7、7 の場合である。実際には表面格子が回転していることがあるので p 、 q は整数で無くてもよく、以下のように表記する¹⁵⁾。

$$R(hkl) \frac{|a_s|}{|a|} \times \frac{|b_s|}{|b|} - \alpha - D \dots\dots (2.27)$$

ここで α は表面の単位格子が結晶基板に対して回転している角度、 D は表面を覆っている原子・分子である。

第3章 実験装置及び測定手法

3. 1 実験の概要

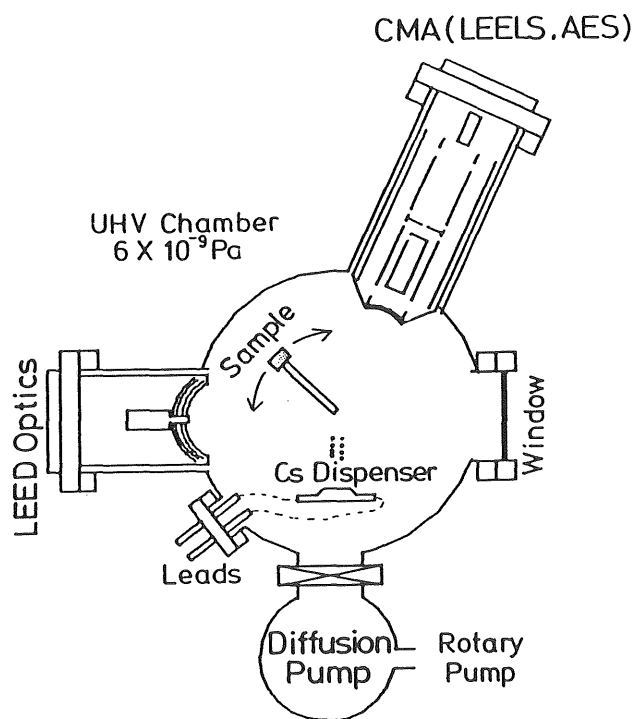
本研究の基本的な実験装置は、エネルギー分析器（ダブルパス CMA）をとりつけた電子分光測定室（主チャンバー）であり、 6×10^{-9} Pa \sim 3×10^{-8} Pa の超高真空に保った上で劈開または加熱によって試料の清浄表面を得、オージェ電子スペクトル及びエネルギー損失スペクトルを得ることができるシステムである。しかしながら実際には、扱う試料によって以下のような工夫が必要となってくる。

第4章で述べる炭素同素体のエネルギー損失スペクトル測定の際には、荷電ビームによって表面が容易にグラファイト化すること、また絶縁体であるため帯電障害が電子分光測定の障壁となる。これを克服するには、電子分光測定の高感度化をはかることが必要である。

第5章で議論する第1ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物は、酸素に対して選択的に異常な活性を示し、第6章で述べるアルカリ金属吸着系グラファイトは 6×10^{-9} Pa 程度の超高真空でようやく1日間清浄に保つことができるというように、容易に酸化する試料である。これらの試料のエネルギー損失スペクトルを測定するには、大気に曝さずに試料を電子分光測定室に転送すること、 10^{-9} Pa 程度の超高真空の実現することが必要である。この問題は、持ち運び可能な移送機構を始めとする試料移送システムの開発とベーキング方法の改良によって克服された。

6章で述べるアルカリ金属吸着系グラファイトの電子分光測定の際のもう一つの問題は、試料の加熱・冷却である。アルカリ金属吸着系グラファイトは、常温ではグラファイト上にセシウムを吸着しても2次元格子を組まず、110 K

程度の低温で初めて整合した 2 次元吸着格子が実現できる。そこで、冷却することを考慮した加熱方法の採用及び試料台の作製を行なった。3-1-1 図に、セシウム吸着系グラファイトの測定に用いた実験装置の構成を示す。試料は 5 軸の自由度を持っているマニピレータ上に取り付けられ、目的に応じて任意の方向に向けることができる。試料台はグラファイトの加熱・冷却が可能なようにつくられており、清浄表面を得た後、銅線の熱伝導を利用して、冷却機構により 110 K までグラファイトを冷却する。この温度で、セシウム蒸発源から試料にセシウムを吸着させ、同じ真空装置に取り付けてあるエネルギー分析器（ダブルパス CMA）でオージェ電子スペクトルあるいは低速電子エネルギー損失スペクトルをとり、あるいは低速電子回折によって表面の格子配列に関する知見を得る。

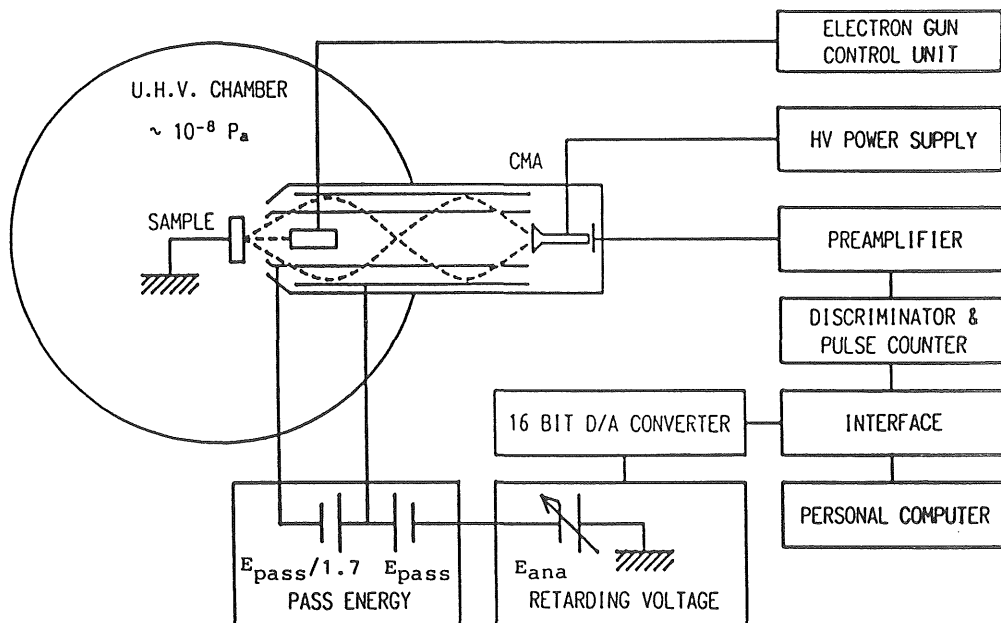


3-1-1 図 実験装置の配置図の 1 例

以下、これらの実験装置及び測定手法の工夫について順に詳説していく。まずは電子分光の適用範囲を著しく広めた種々の工夫（パルスカウント法及び移送機構）について、更に低速電子エネルギー損失分光の特徴の1つである深さ方向分析に不可欠な、一定分解能の確保（高分解能化）についても述べる。

3. 2 電子分光の高感度化及び高分解能化

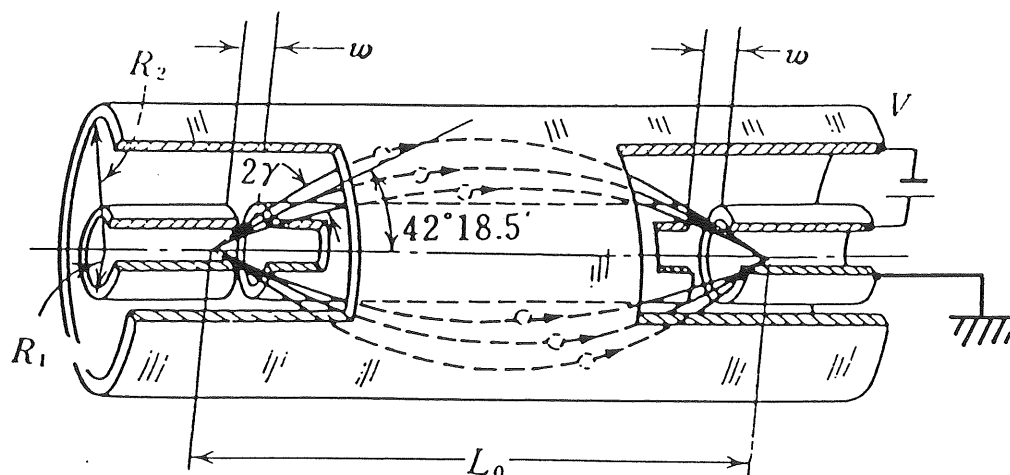
3-2-1 図に、本研究で行なったエネルギー損失分光及びオージェ電子分光の測定ダイヤグラムを示す。この測定系では、まずエネルギー分析器 CMA の同軸上にある電子銃から試料に電子ビームを照射し、後方散乱された電子がエネルギー分析器内に入射する。分析エネルギーは、パーソナルコンピュータ (NEC社 PC-8801) によって、インターフェイスを介して DA コンバータ (DATEL HP16BGC)



3-2-1 図 エネルギー損失スペクトル・オージェ電子スペクトルの測定ダイヤグラム

によって設定される。分析エネルギー設定後、パルスカウンターによってカウントされたデータがインターフェイスを介して直接パーソナルコンピュータに取り込まれる。

この電子分光測定系の特徴は 1) 高感度化によって電子分光の適用範囲を広げたこと 2) 高分解能化を計り、分析エネルギーによらず一定の分解能で測定できること 3) パーソナルコンピュータによる制御及びデータの取り込みを行うことによって、十分な SN 比を得るのに有効な積算測定が可能になったこと 4) 安定度の高い電源の設計・作製によって、長時間積算しても精度の良い測定が可能なることの4点である。以下、それぞれについて詳しく述べる。



3-2-2 図 CMA の構造

1) 高分解能化

オージェ電子スペクトル及び低速電子エネルギー損失スペクトルを得る際、本研究ではエネルギー分析器として、円筒鏡型エネルギー分析器 (CMA : Cylindrical Mirror Analyzer) を用いた。3-2-2 図に CMA の構造を簡単に示す。

図は円筒を同軸上で切った断面を示したものである。CMA は偏向分散型・静電型のエネルギー分析器で、内側の円筒(IC)は接地されており、外側の円筒(OC)には負の電圧(-V)がかけられる。同軸上にある電子銃から試料に電子ビームを照射し、後方散乱された電子は入射スリットからエネルギー分析器に入る。この時2次の集束性を持って出射するのは入射角が42.1°の場合で、通過できる電子のエネルギー(E_{ANA})は次式で表される。

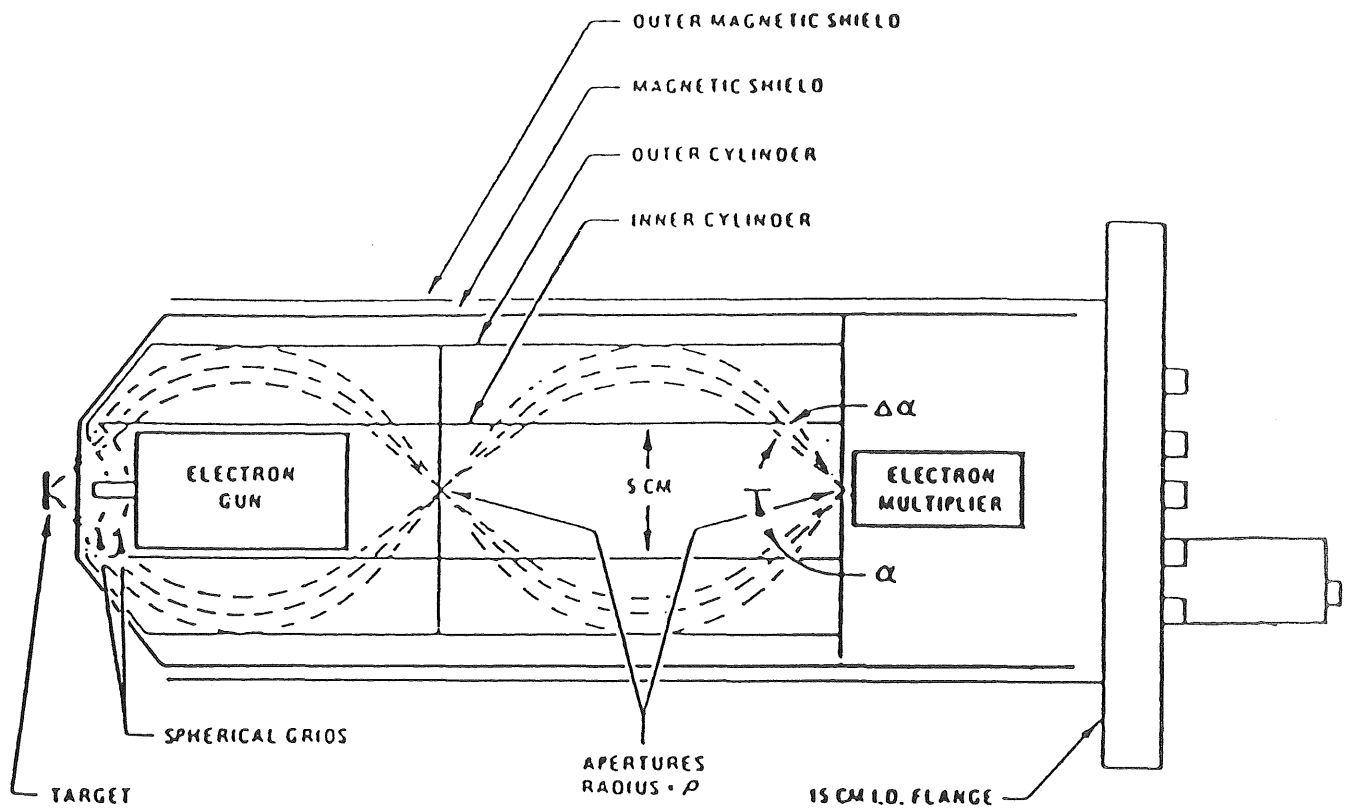
$$E_{ANA} = 1.7 \cdot V \text{ (eV)} \dots\dots(3.1)$$

分解能($\Delta E / E_{ANA}$)は次式で表される。

$$\Delta E / E_{ANA} = 2.1 \cdot W / L_0 + 6.4 \cdot \alpha^2 \sim 0.6\% \dots\dots(3.2)$$

ここで、W及び L_0 は図中に示してある幾何学因子、 γ は入射角の広がり($2 \cdot \gamma$)の半分である。即ち、分解能は内円筒と外円筒の間の電圧差に比例し、 $E_{ANA} = 1000\text{eV}$ の場合には $\Delta E = 6\text{eV}$ にも達し、著しく分解能が低下する。これでは、低速電子エネルギー損失分光測定の特徴の1つである、入射エネルギーによって分析深さを変えるという深さ方向分析が、困難になってしまう。

式(3.2)から、内側の円筒に減速電位をかければ分解能が改善できると考えられるが、実際には入射電子が減速電位のため入射しにくくなることと、入射電子が出射地点で集束しにくいことの2点が問題となってくる。本研究では分解能を改善するため、3-2-3図に示すダブルパスCMAを用いた。ダブルパスCMA(PHI社 model 15-255G)には次のような改善が施されている。まず入射スリットは、球状メッシュを2重に貼り、外側のメッシュは接地して電子が入射しやすいようにし、内側のメッシュには減速電位がかけてある。この減速グリッドの採用によって入射電子が減速電位の影響を受け難くなっているが、完全にこの影響を取り除くことはできず、集束性が悪くなる事は避けられない。



3-2-3 図 ダブルパス CMA の構造

これは減速グリッドによる入射電子の屈折が原因の1つになっている。そこで1度集束した電子ビームをもう1度エネルギー分析器に通すことによって、集束性を向上させている。また、このように一度目の通過と二度目の通過で軌道を修正しあうことによって、試料の位置が理想位置からずれていても影響は小さく、このことはダブルパス CMA のもう一つの利点ともなっている。

減速モードにおけるダブルパス CMA の分析エネルギーは次式で表される。

$$E_{ANA}(eV) = V_{IC} + E_{PASS}, \text{ 但し } E_{PASS} = 1.7 \cdot (V_{IC} - V_{OC}) \dots\dots(3.3)$$

ここで V_{IC} 、 V_{OC} はそれぞれ内円筒、外円筒にかけられた電位である。この時の分解能は次式で表される。

$$\Delta E(eV) \sim 0.6\% \cdot E_{PASS} \dots\dots(3.4)$$

実際の測定では、電子銃から出た電子ビームが熱的な広がりを持っているため、

分解能が無限に小さくなることはない。分析エネルギー 1600 eV まで一定の分解能で測定しようとするれば分解能は 0.66 eV ($E_{pass} = 12$ eV) となり、もっとも良い分解能は、分析エネルギー 70 eV 以下で 0.4 eV ($E_{pass} = 7$ eV) であった。

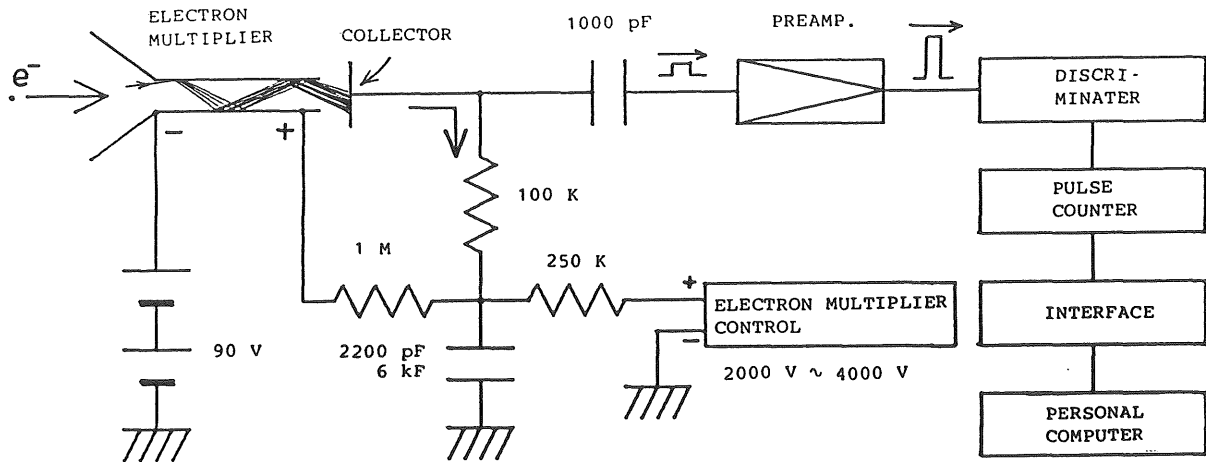
2) 高感度化

炭素同素体の1つであるダイヤモンドは 5.5 eV もの広いエネルギー・ギャップを持つ絶縁体であるため、測定にあたっては帯電による障害が考えられる。更に荷電ビームによって容易に表面がグラファイト化することも知られている。これまでこのような試料の電子分光の測定は不可能であったが、本研究では以下に述べる工夫によって電子分光の感度を2桁から3桁上げ、測定を可能にした。

感度は SN 比によって規定される。従ってダイヤモンドのような試料の場合、試料電流を極力抑えても同じ SN 比のスペクトルが得られるという意味での高感度化が計られなければならない。CMA を通過してきた電子は出射集束地点におかれた電子増倍管に入る。ここでこの電子をどう測定するかが問題である。

従来、オージェ電子分光法及び低速電子エネルギー損失分光法では、ロックイン・アンプ法によって出射電子を電流として検出していた。この方法では、十分な SN 比のスペクトルを得るのに数 μ A の試料電流が必要である。そこで本研究では、出射電子を電流として検出するロックイン・アンプ法に代わって、電子を1個1個計測するパルスカウント法を採用した。

パルスカウント法の信号検出機構を 3-2-4 図に示す。ダブルパス CMA を通過してきた電子は電子増倍管に入る。本研究で用いた電子増倍管は Galileo 社のチャンネルترون CEM 4800 で、増倍率は最大 10^8 である。増倍後、パルスに変換され、プリアンプ (NF 社 A55 増倍率 20 倍) を通過した後、波高弁別

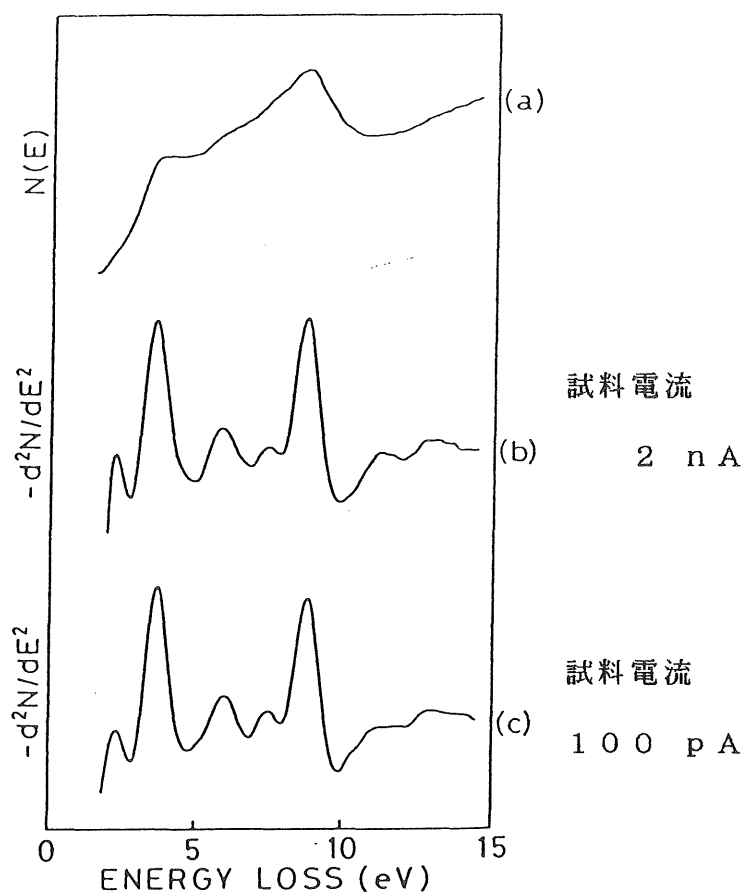


3-2-4 図 パルスカウント法の測定機構

器（EG&G 社 PARC 1121A）を通過して、最後にパルスカウンターによって計測される。デジタルとして信号処理され、閾値以下の信号は波高弁別器によって除かれるので、雑音の除去が容易である。これはアナログ信号処理（ロックイン・アンプ法）に比べて著しく有利な点である。

しかしながらパルスカウント法は、微分が容易に得られないことが従来からの欠点であった。エネルギー損失スペクトルやオージェ電子スペクトルでは信号がバックグラウンド上に乗った微弱な構造として観測されるので、このピークを検出するには微分スペクトルが不可欠である。この点に関して言えば、ロックイン・アンプ法の方が有利である。しかし、ピーク位置を正しく得るために2次微分スペクトルを得ようとする、2次微分成分は1次微分の信号強度より更に微弱であるので、よりSN比の良い測定が必要となる。このため試料電流を更に多くしなければならない。通常、試料電流は数 μ A程度である。そ

ここで本研究では、パルスカウント法のデータ取り込みを直接パーソナルコンピュータで行なうことによって数値処理を容易にし、従来のパルスカウント法の欠点を補っている。数値微分及び数値平均操作は Savitsky-Golay の公式¹⁶⁾及び中心微分公式を用いた。3-2-5 図は、パルスカウント法によって得た MoS_2 の低速電子エネルギー損失スペクトルとそのスペクトルを中心微分公式によって数値2次微分したもの、ロックイン・アンプ法によって直接2次微分したスペクトルを比較したものである。このスペクトルを得た時の試料電流は、ロックイン・アンプ法で 2 nA、パルスカウント法では 100 pAであった。



3-2-5 図 パルスカウント法とロックイン・アンプ法でとったスペクトルの比較¹⁷⁾
 (a) パルスカウント法で得た $N(E)$ スペクトル (b) (a) の2次数値微分スペクトル (c) ロックイン・アンプ法で得たスペクトル

このように、上述の工夫によって試料電流を極力抑えながら従来の感度で測定できるようになり、絶縁体や荷電ビームによって表面が容易に変化してしまう試料の測定も可能となった。これによってオージェ電子分光法・低速電子エネルギー損失分光法の応用範囲を飛躍的に高めることができた。

3) 積算測定

本研究で開発した電子分光測定装置は積算処理が可能なシステムとなっている。すなわち、インターフェイスを介してパーソナルコンピュータによって分析エネルギーを設定し、同時にパルスカウンターからパーソナルコンピュータに直接データを取り込んでいるため、SN比向上に有効な信号積算処理が可能となっている。積算約100回(約13時間)で、SN比はその平方根、すなわち10倍向上した。

4) 高安定度電源

第4章で述べるような内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルの信号成分は特に微弱で、数時間程度(最低で8時間、通常12~16時間)信号積算処理を行なう必要がある。その間に設定電圧が変動すると精度のよい測定は出来ないので、電子銃及びCMAの制御電源は特に安定度の高いものを自作した。その結果、約1日の積算後でも電圧の変動は0.02V以下に抑えることができた。

CMA制御電源の回路図を3-2-6~8図に示す。このCMA電源は、DAコンバータの出力電圧とポテンショメータでの設定電圧をオペアンプで合成し、それに対応する電圧を高圧電源ユニットで出力している。パーソナルコンピュータからの分析エネルギー制御信号は16bit DAコンバータによりアナログ電圧となり、この信号によって分析下限エネルギー(LOWER ENERGY)から分析上限エ

エネルギー (UPPER ENERGY) の範囲内で設定された任意の電圧と分析下限エネルギーの間の自動的走査が成されている。高電圧の発生には密閉型高性能 DC-DC コンバータを用いた。パス・エネルギーの設定部は、フローティング型の直流安定化電源である。

CMA 制御電源は前述のように高精度かつ高安定でなければならないが、この装置では、出力電圧に影響する部分の構成部品になるべく高精度・高安定度のものを用い、また素子感度が極力低くなるように制御回路を設計した。更に、実装上の問題として装置内部の温度不均一がなるべく小さくなるように配慮し、熱起電力の影響をおさえた。結果的に、十数時間に亙る測定を通じて分析エネルギーのドリフトを数十 meV 以下に抑えることができた。これによって、スペクトルのデータの質をほとんど損なわずに長時間積算することが可能となった。

表 3-2-1 はこの CMA 制御電源の電圧ドリフトの見積りである。表から分かるように、全体として電圧のドリフトの合計は、最も悪い時でも出力電圧で 500 mV 程度が期待できるはずである。作製した CMA 制御電源の出力電圧の安定性を実際に測定してみたところ、ドリフト電圧は数十 mV と予想以上に小さく、十分な安定性が認められた。これは、メーカーが保証する最悪値を規格値とし、室温の変動を実測時より大きく設定して見積ったことを考えると、見積と実際の測定のずれは納得できる。

表 3-2-1 CMA 電源の電圧ドリフトの見積

| デバイス名 | ドリフト規格値 | 出力換算ドリフト $V_{out} = 2000 V$ $\Delta T = 10^{\circ} C$ |
|--|---|---|
| 高圧電源ユニット ¹⁾ | 0.02 %/8hrs 100 ppm/ $^{\circ} C$ | 400 mV 20 mV |
| DA コンバータ ²⁾ | 1 LSB = 153 μV 40 ppm/ $^{\circ} C$ | 30 mV 9 mV |
| オペアンプ回路 ³⁾ (配線の熱起電力 ⁴⁾ を含む) | Max 10 $\mu V/^{\circ} C$ | 20 mV |
| 基準電圧(LM399) ⁵⁾ | 0.00003 %/ $^{\circ} C$ | < 1 mV |
| 精密抵抗 | 100 ppm/ $^{\circ} C$ | 20 mV |

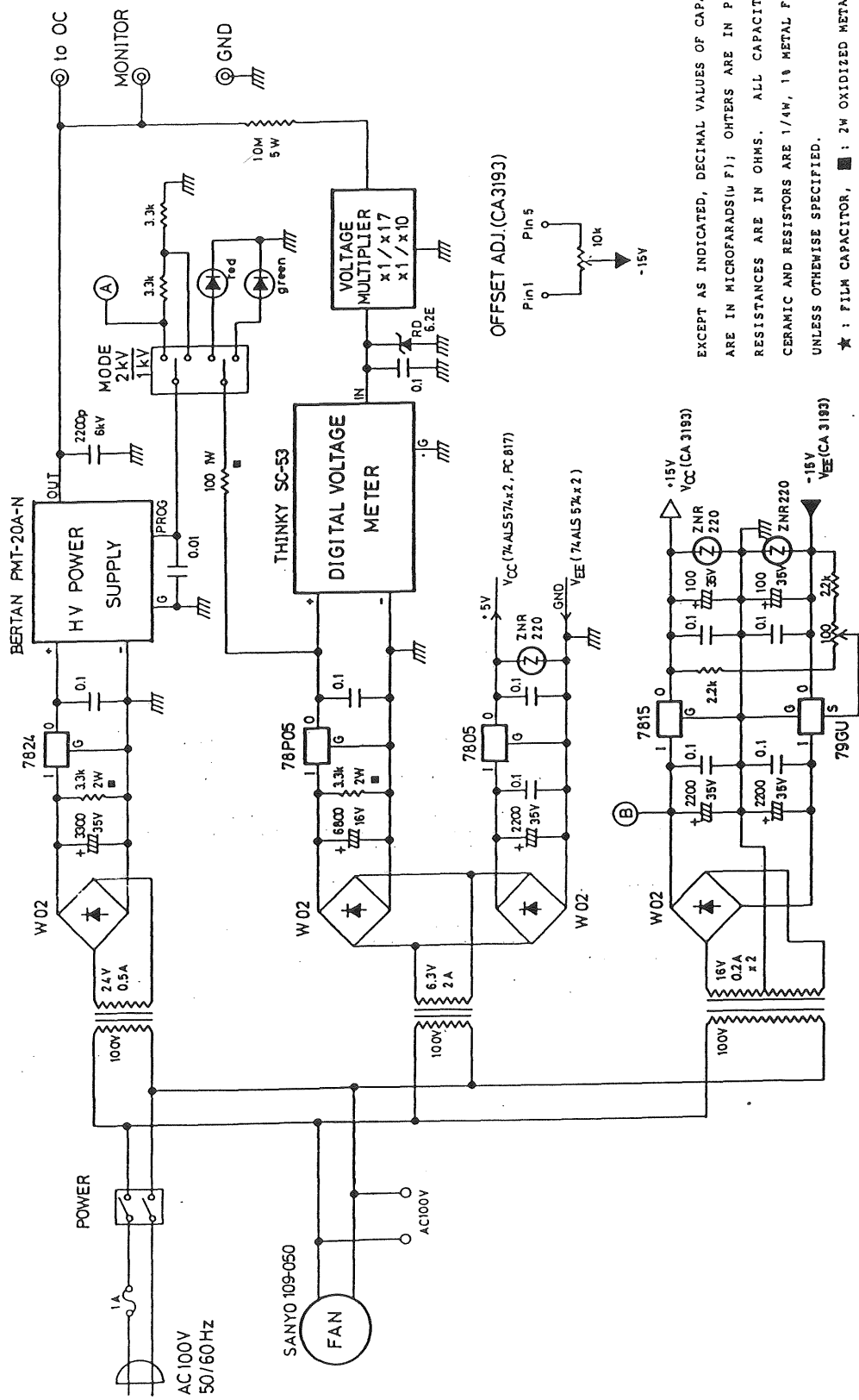
1) BERTAN ASSOCIATES, Inc. PMT series データシート.

2) デイテル(株) DAC-HP16D データシート.

3) OP アンプ規格表 PART-2 p. 269, (CQ 出版社, 1984).

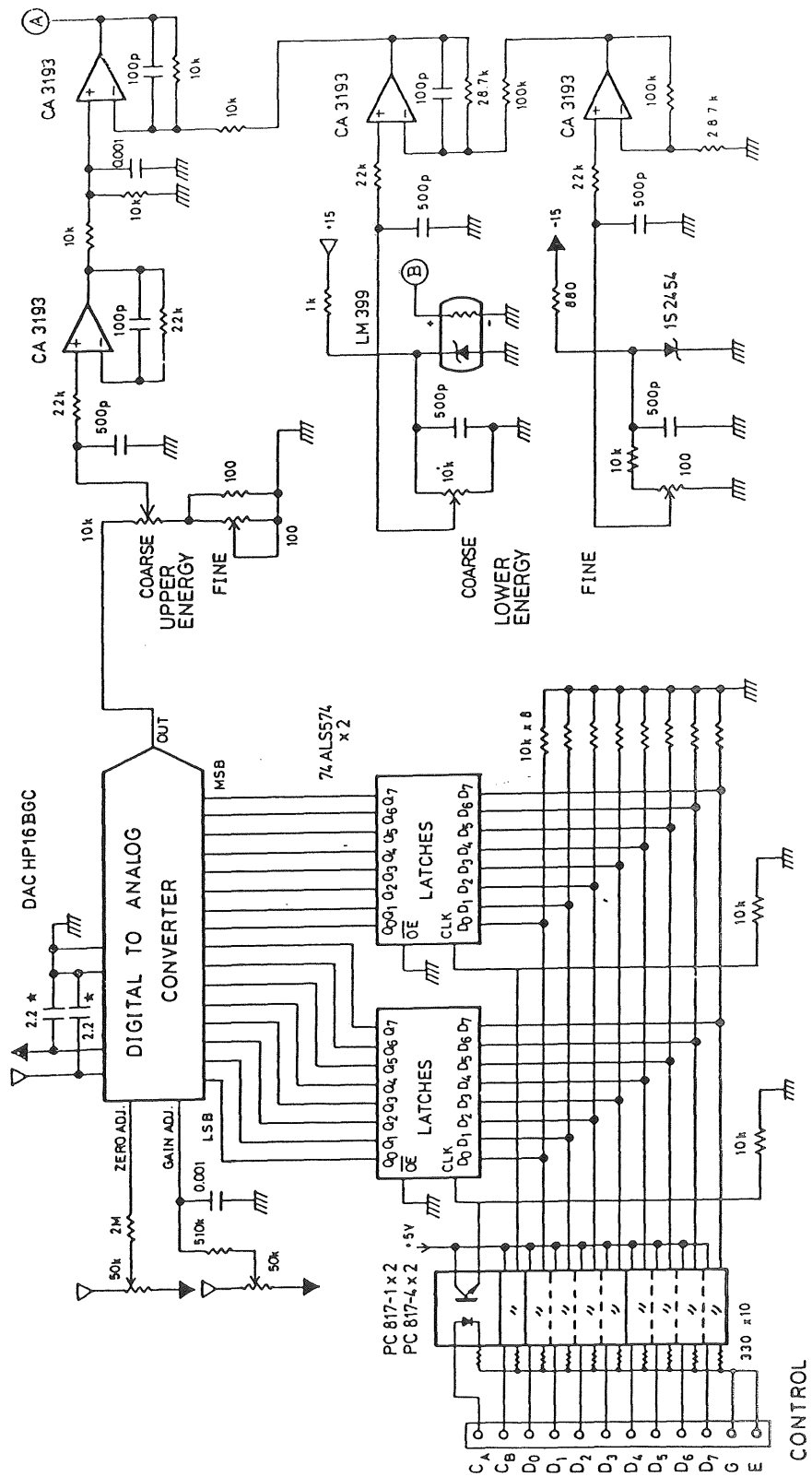
4) Jhon Ferman, 小浜民和 : 微小信号測定のための実装技術、
トランジスター技術、1986年 3月号、p. 334.

5) NS, Inc. LINEAR DATABOOK, pp. 2-54, 1982.

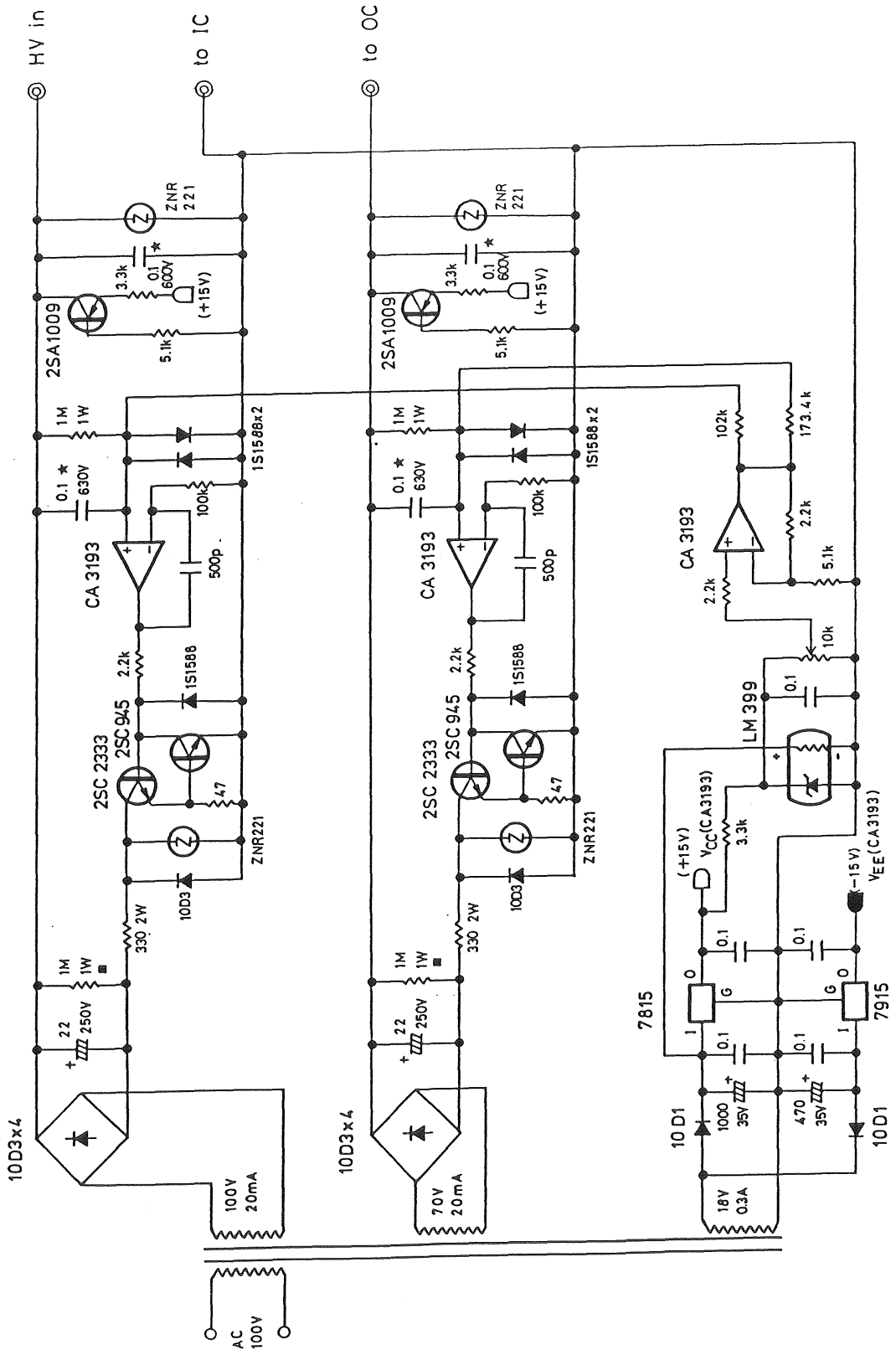


EXCEPT AS INDICATED, DECIMAL VALUES OF CAPACITANCE ARE IN MICROFARADS(μ F); OTHERS ARE IN PICOFARADS(pf); RESISTANCES ARE IN OHMS. ALL CAPACITORS ARE DISC CERAMIC AND RESISTORS ARE 1/4W, 1% METAL FILM TYPES, UNLESS OTHERWISE SPECIFIED.
 ★ : FILM CAPACITOR, ■ : 2W OXIDIZED METAL FILM TYPE

3-2-6 图 CMA 制御电源 (1) 电源回路部



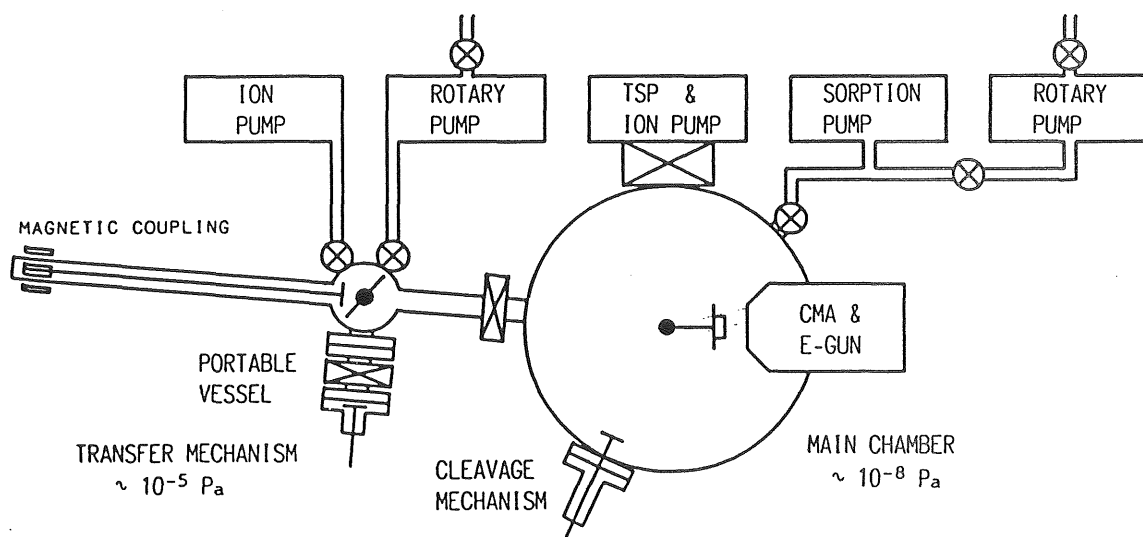
3-2-7 图 CMA 制御電源 (2) 減速電位制御部



3-2-8 図 CMA 制御電源 (3) パス・エネルギー設定部

3. 3 真空系及びポータブル移送機構

第5章で議論する第1ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物 C_8K は、常温においては 2×10^{-8} Pa の超高真空下でも約 200 分程度で変化する活性な表面である。この様に容易に変化する試料は、大気に曝さずに測定しなければならない。そのため、3-3-1 図に示すような移送機構をもつチャンバーを設計した。最大の特徴は、この移送チャンバーに持ち運び可能なポータブル移送機構を脱着できることである。



3-3-1 図 移送機構

以下に、 C_8K の移送を含め、実際に測定するまでの手続きを概略する。まず、水分を 1 ppm 以下に抑えたグローブボックス中で、試料 (C_8K) をインジウムで試料台に取り付け、これをゲートバルブ付きのポータブル移送機構 (Portable Vessel) に入れ、ゲートバルブを閉める。ポータブル移送機構を移送チャンバーに接続し、 10^{-2} Pa まで排気した後、ゲートバルブを開けて、試料台を移送チャンバー中に転送する。更に移送チャンバー内を 10^{-5} Pa まで排気し、主チ

チャンバー中に転送する。主チャンバーには、先端に剃刀の刃を付けた劈開機構が取り付けられており、スペクトル測定直前に劈開し、オージェ電子分光法によって表面が十分清浄であることを確認する。

3-3-2 図に、移送の原理及び移送に使った試料台及び試料台の受渡し部分の形状を示す。試料台 (Sample Holder) には突起が 120° おきに3つ付いている。受渡し部分の溝と試料台の突起の相対的な回転方向を変えることによって、転送方向が変わる。受渡し部分は2種類あり、試料台を引っかける溝の方向が異なっている。試料台を B の方向へ回転すると TYPE 1 の受渡し部分へ転送でき、A の方向に回転すると TYPE 2 の受渡し部分へ転送できる。試料台は直径が 15.8 mm 、受渡し部分 TYPE 1 の内径は 16 mm で、挿入が容易なように、溝の入口及び受渡し部分の角は全て面取りがしてあり、ガイドになっている。受渡し部分 TYPE 2 の内径は 20.2 mm 、受渡し部分 TYPE 1 の外径は 19.8 mm で、互いに噛み合うように作ってある。このタイプの受渡し部分では、試料台は、外側にある円筒の内壁によって支えられている。

3-3-3 図にポータブル移送機構の断面図が示してある。簡単に言えば、ゲートバルブ付きの密閉容器で、受渡し部分 (TYPE 2) の付いているステンレス棒が可動できるように2つの O リングによって支持したものである。ゲートバルブは VG 社のもので、全体は真空フランジ (ICF $\phi 70$) によって移送チャンバーに脱着可能になっている。ステンレス棒の可動範囲は約 30 cm で、回転もでき、試料台の受渡しが可能になっている。

上述の仕組みによって主チャンバーに転送された試料は、スペクトルをとる直前に 3-3-4 図に示す劈開機構によって劈開し清浄面を得る。劈開機構の先端は、実験の目的に応じて劈開機構の長さや先端に取り付ける刃を変えられるようになっている。本研究では、図の下に示してある部品 1、2 を先端に取り付

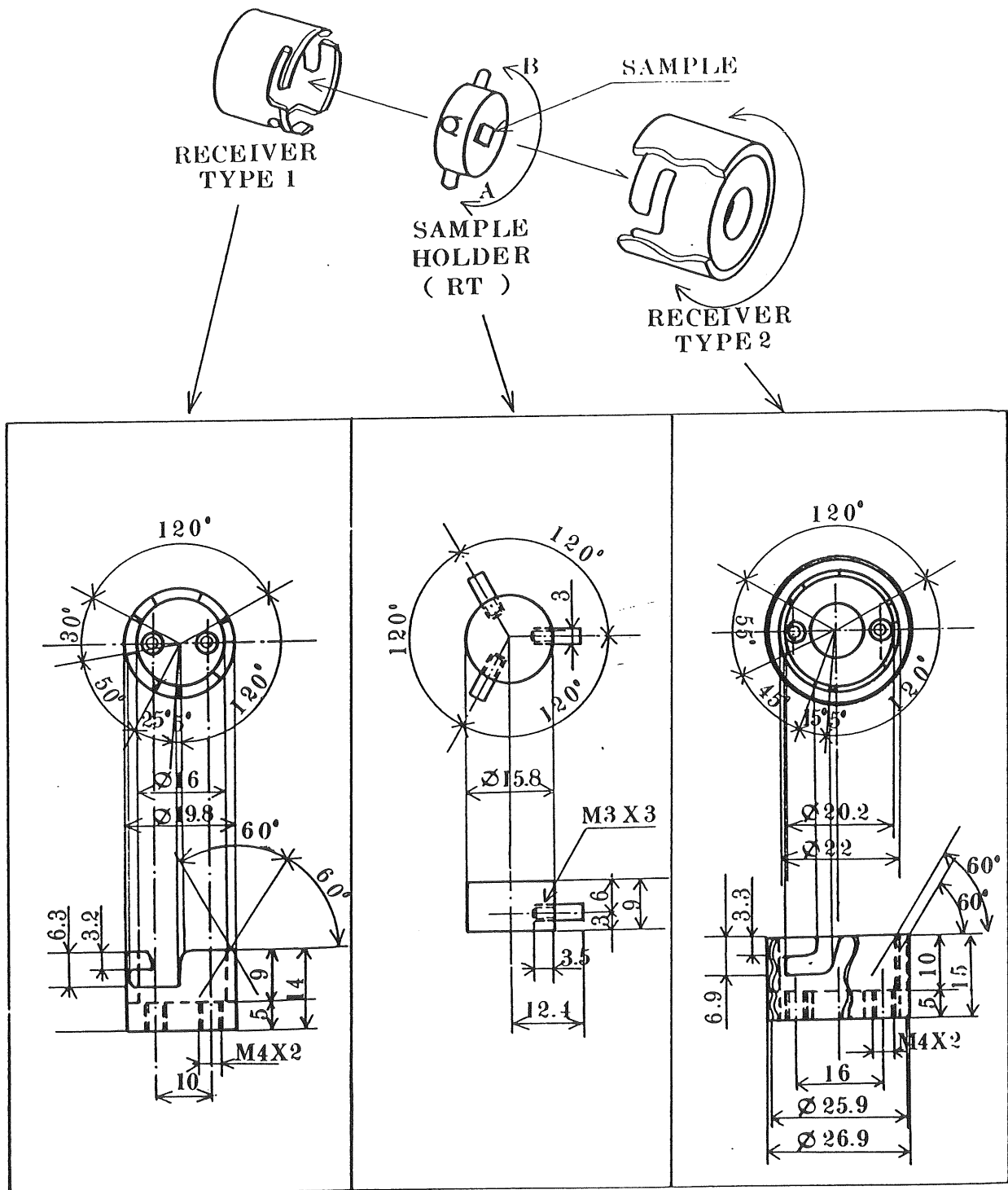
けた。前者は刃を取り付けるための部品で、剃刀の刃はアセトンで洗浄して取り付けた。後者は劈開中、試料台を支持するための部品である。

劈開機構自体は2つの可動部分からなっている。1つはハンマーなどで衝撃を加える可動部分(11 mm)で、もう1つはネジ穴で回転を直線に変換することによって可動する部分(39 mm)である。本研究では後者によって劈開を行なった。この際、この機構によって最後まで劈開を行なうと剃刀の刃が試料表面に接触するので、少し切り目が入った時点でマニピレータによって上下方向に移動し、引き剥すことによって劈開した。

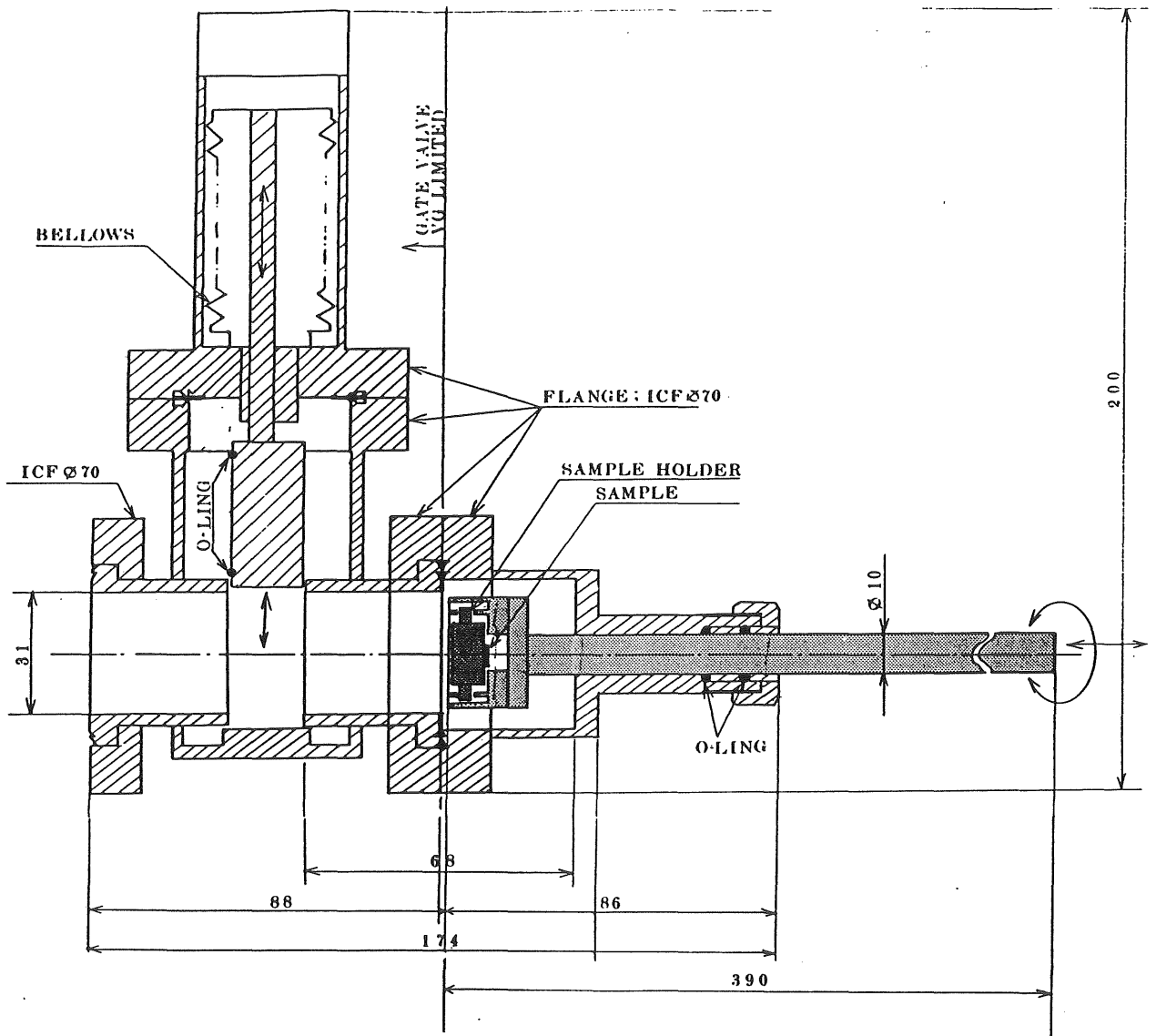
更にこの移送機構を改良し、試料台をガリウム(融点 29.6°C)で熱接触することによって、移送と冷却の条件を同時に満たすことも試みた。移送と液体窒素による冷却を同時に満たす方法の概略及び試料台と受渡し部分の形状を、3-3-5 図に示す。試料台には常温の移送の場合と同様、3つの突起がついているが、その他に銅製の M6 のネジが付いている。受渡し部分には2つのタイプがあり、一方は常温時と同じもの(TYPE 2)であるが、他方は銅製のもので M6 のネジ穴が空いている(TYPE 3)。試料台を A 方向に回転するとネジが閉まって TYPE 3 に接触し、B 方向に回転するとネジがとれて受渡し部分 TYPE 2 の方に引っかかるようになっている。受渡し部分 TYPE 3 の表面にはガリウムが付けてある。受渡し部分 TYPE 3 へ転送する際には、電子銃加熱によって 10°C 程度温度を上昇させてガリウムを溶かす。転送を完了した時点で、後述する冷却法により、銅線を通じた熱伝導によって受渡し部分を含めた試料台全体を冷却する。得られた最低温度は 110 K であった。受渡しに際しては、転送途中で、常温で用いた受渡し部分 TYPE 1 の底を深くしたもの(TYPE 1')も使い、M6 のネジは主チャンバーへの転送時のみ用いた。以上の手続きによって C₈K の低温下でのスペクトルを測定することが可能となった。

真空システムはイオンポンプ又は拡散ポンプを用いたもので、真空系全体のベーキングを約 200° Cで約 1 日間行い、到達真空としては 6×10^{-9} Pa を得た。到達真空は真空内壁から出るガスの量と真空ポンプの排気能力の釣合によって決っており、超高真空を得るためには、真空ポンプで排気しながら真空系全体の温度を上げるベーキングによって、真空内壁に吸着されているガスを脱離してやる必要がある。ベーキングは真空装置に直に巻いたヒータによって行い、断熱は簡易的にアルミ箔で覆うだけで行われるのが一般的であるが、この方式では、同じ真空系内でも、Cold Spot と呼ばれる相対的に温度の低い部分が出来てしまい、折角脱離したガスが Cold Spot に付着してベーキングの効果が薄くなる。そこで本研究では、よりよい真空を得るためにベーキングの方法を次のように改良した。即ち、真空系全体をカバーで覆い、しかもカバーの内側についたヒータによって加熱する対流加熱によって、Cold Spot ができないようにした。本研究では約 200° Cでベーキングを行なったが、約 160° Cでのベーキングと比べると、到達真空にして 6×10^{-9} Pa と 3×10^{-8} Pa という差が出る。

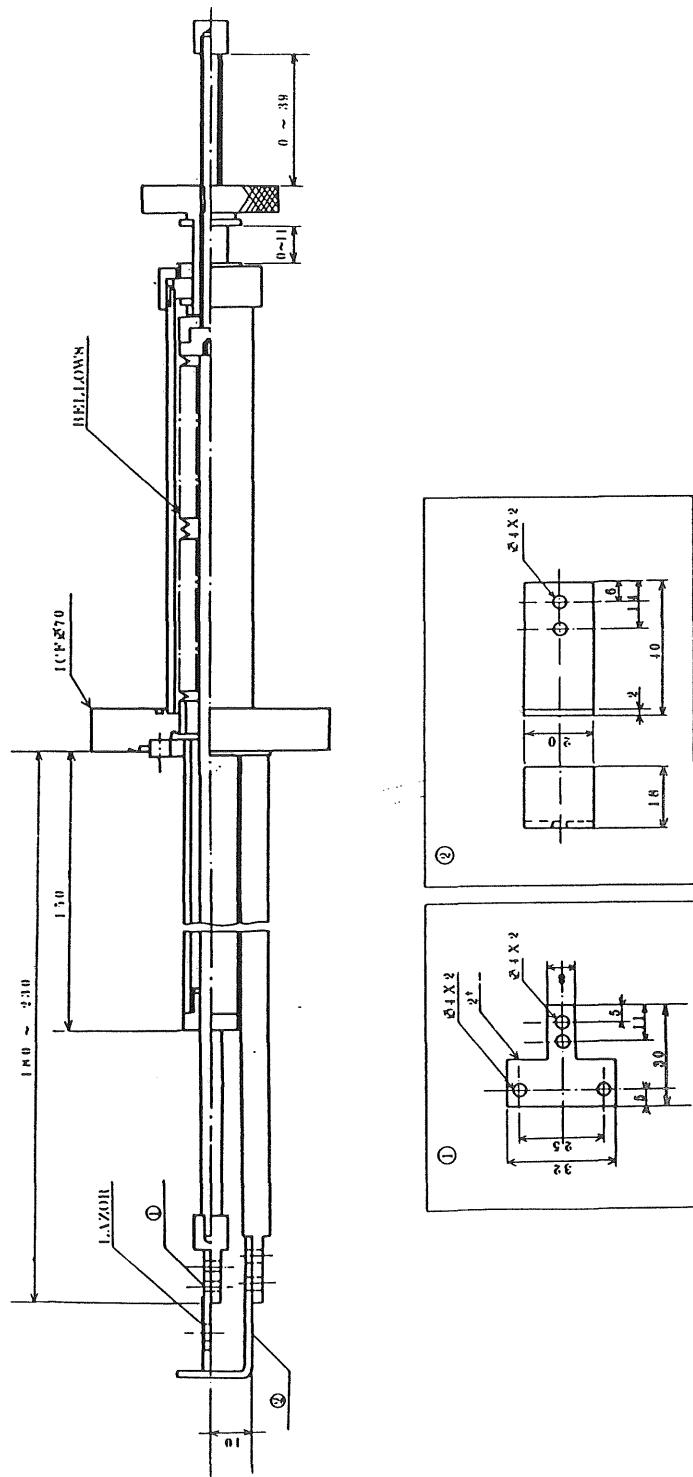
こうして得られた 6×10^{-9} Pa の超高真空下であれば、変化しやすいアルカリ金属グラファイト層間化合物やアルカリ金属吸着系グラファイトの表面を、約 1 日間清浄に保つことが十分可能である。



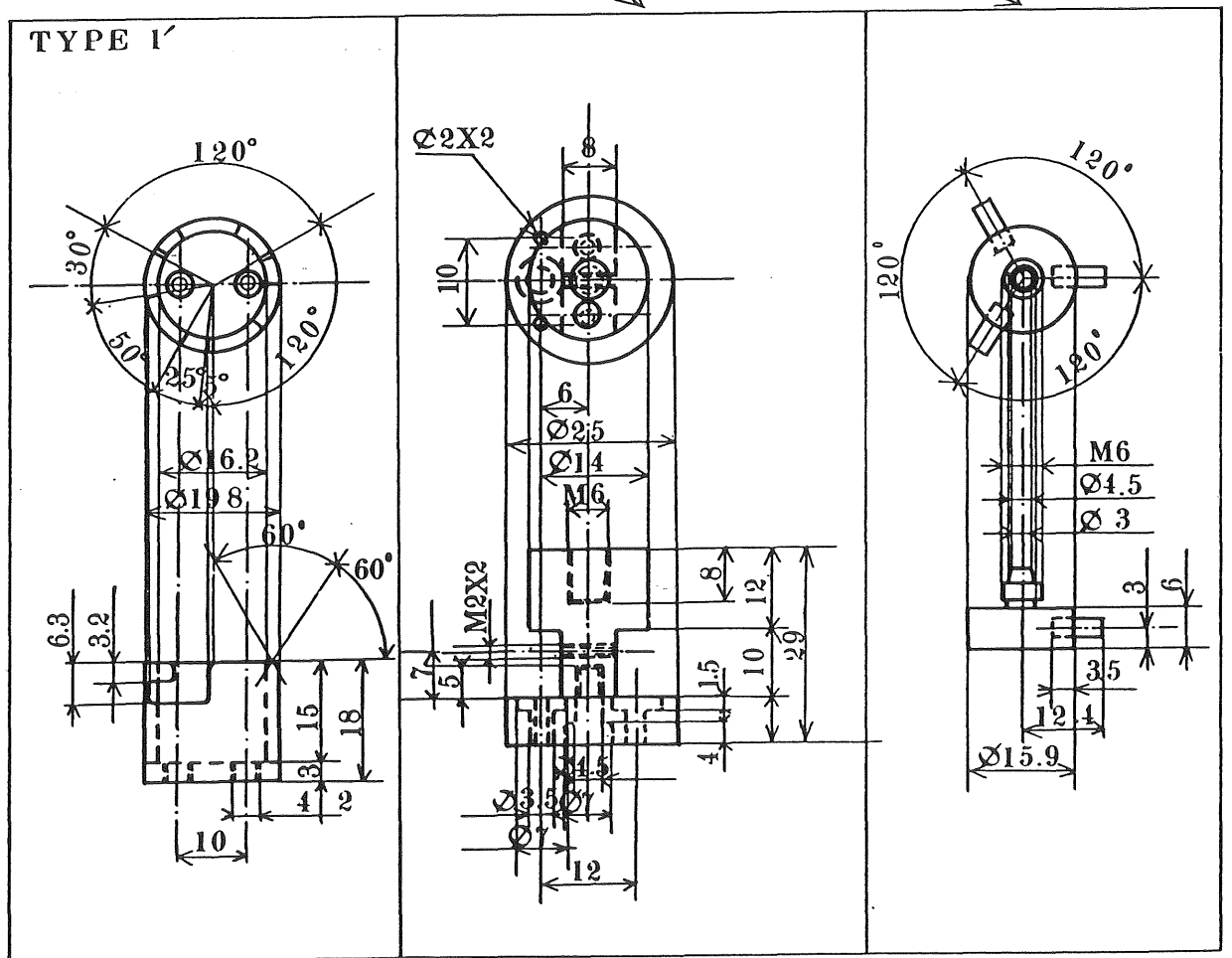
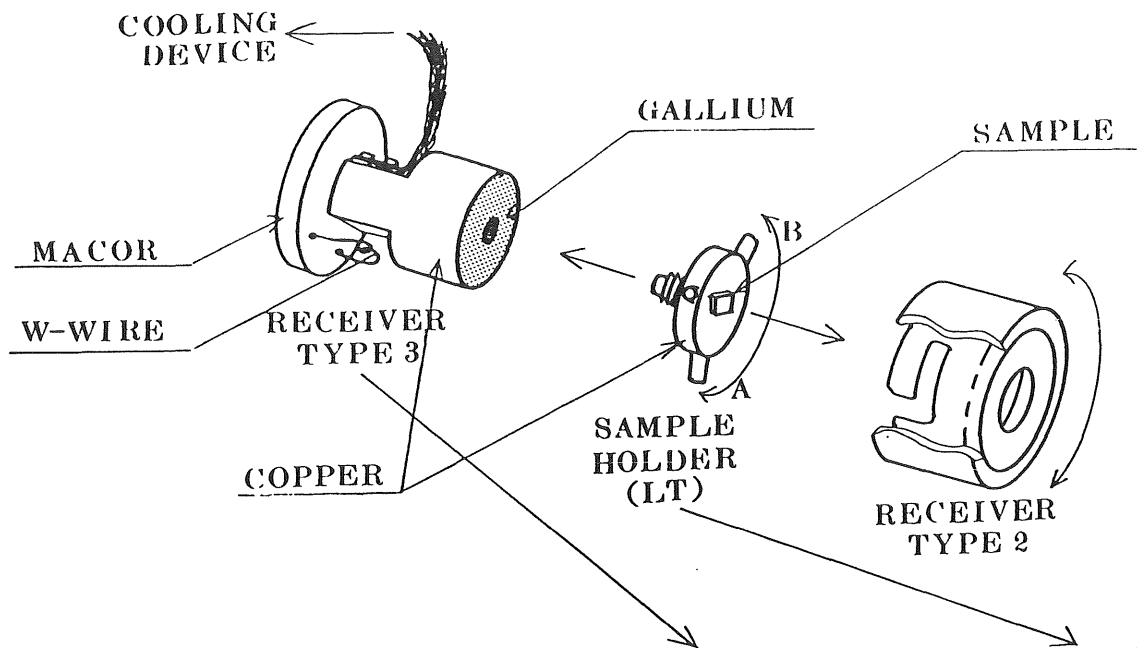
3-3-2 図 常温用移送機構の概略



3-3-3 図 Portable Vessel の断面図



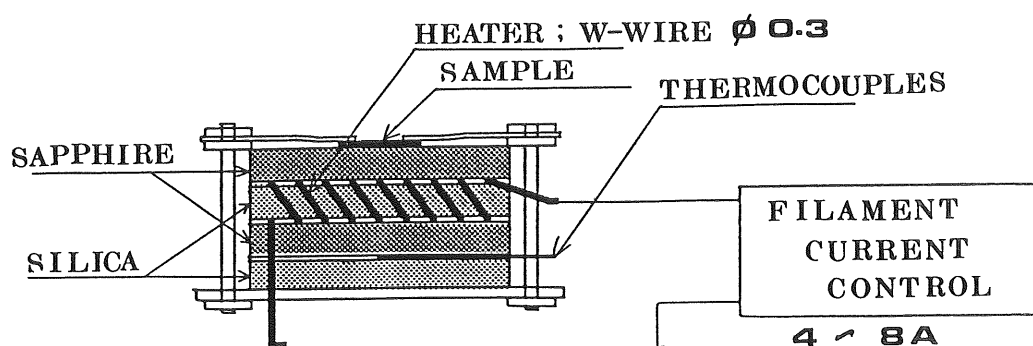
3-3-4 図 劈開機構



3-3-5 図 低温用移送機構の概略

3. 4 試料の加熱及び冷却系

清浄なダイヤモンド及びグラファイトあるいはグラッシーカーボン表面を得るための試料の加熱は、1) タングステン線による抵抗加熱、あるいは2) 電子銃加熱のいずれかに依った。特に後者は加熱系と冷却系が切り放せるため、アルカリ金属吸着系グラファイトの実験には好都合である。



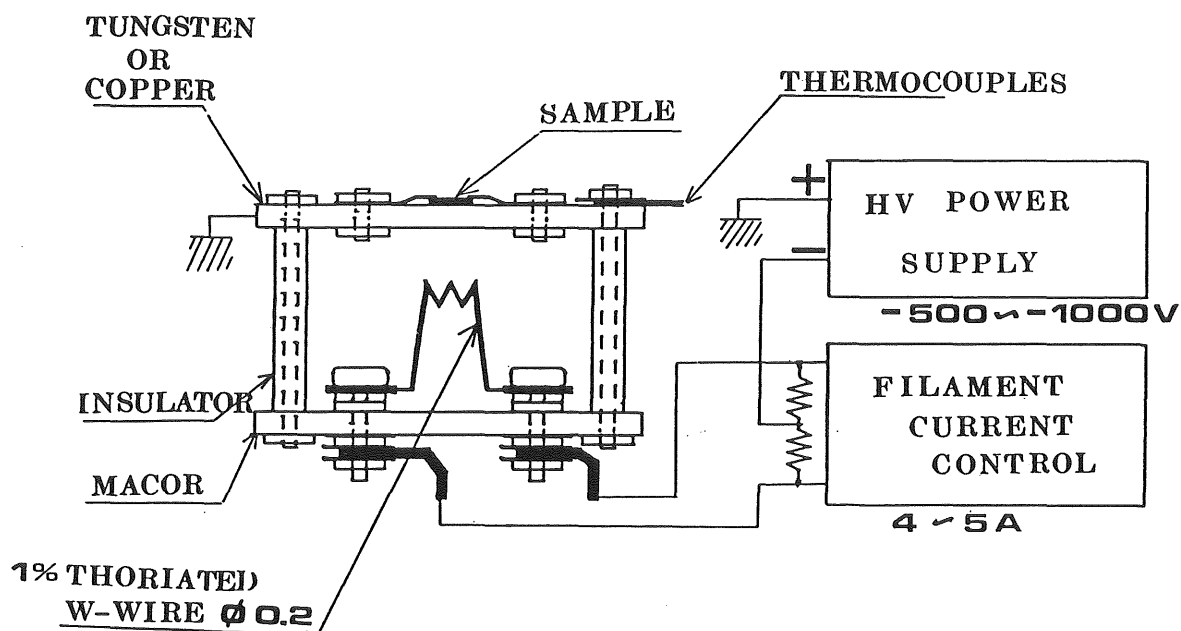
3-4-1 図 抵抗加熱法

1) 抵抗加熱

これは、タングステン線等の高融点材料線をヒータにして、伝熱によって加熱する方法である。この場合、ヒータと試料及び温度モニター用の熱電対（ここではアルメルクロメル線 $\phi 0.3$ mm）間は絶縁する必要がある。この方法の概略を 3-4-1 図に示す。SiO₂ (Silica) の板 (20 mm×20 mm×0.5 mm) の相対する2辺に、ダイヤモンドカッターによって溝（溝の深さ 1 mm 巾 0.8 mm で 12 個）をつけ、この溝にタングステン線を巻き付ける。ヒータの前後に、熱伝導が良い絶縁体であるサファイヤ板 ($\phi 20$ mm×0.5 mm) を挟んで、試料及

び熱電対を置き、絶縁のために、熱電対の下に更に SiO₂ 板を置く。そして、これら 4 枚の板をステンレス板またはタンタル板等の高融点材料によって挟み込んだ。

この方式では加熱線の脱ガスを徐々に行なう必要があるため、1 度超高真空中で脱ガスした後で試料を取り付けるのが望ましい。到達温度は、φ0.3 mm のタングステン線を用いて、電流約 7 A で 900° C であった。



3-4-2 図 電子ビーム加熱法

2) 電子ビーム加熱

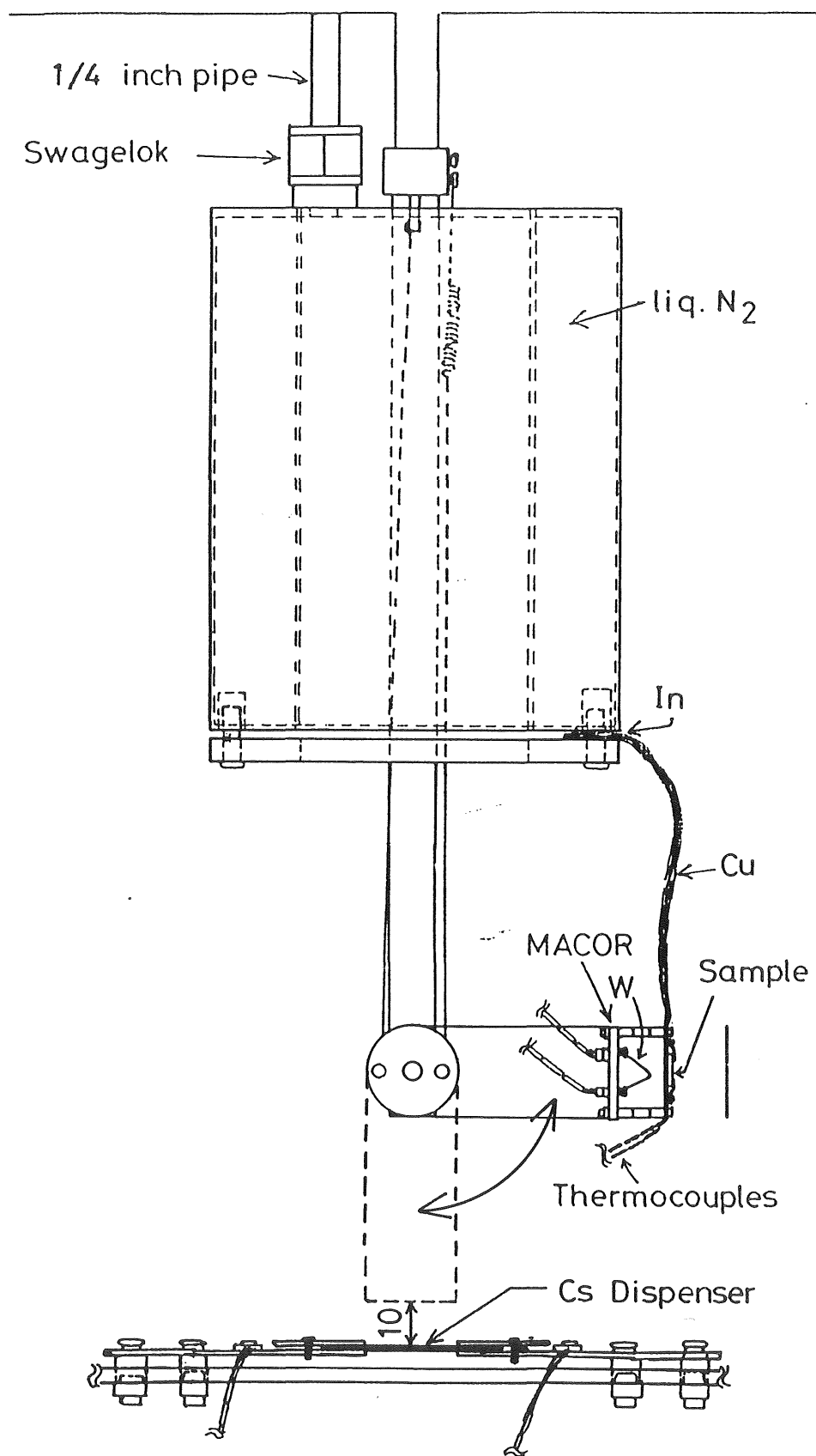
この方法は、試料に対して相対的に負の電圧がかかったフィラメントに電流を流して、試料後方から電子ビームを照射することによって試料そのもの又は試料台を直接加熱する方法である。電子ビーム加熱の概略を 3-4-2 図に示す。機械加工が可能な MACOR (米国コーニング社製) セラミックスを加工してフィラメントを取り付け、絶縁管によって試料台を絶縁支持する。フィラメントと

試料台の間の距離は 2~5 mm 程度である。加熱は試料を直に加熱するのが望ましいが、本研究の場合試料の大きさが全て 2 mm×2 mm 以下と小さいため、試料台に固定して試料台を加熱する方式をとった。試料台の材質には高融点材料を用いるのが望ましいが、アルカリ金属吸着系グラファイトの実験では冷却も同時に行なう必要があるので、ここでは銅を用いた。実際の加熱にあたっては、1) 試料台を接地してフィラメントに負の電圧をかける方式と 2) 試料台に正の電圧をかけてフィラメントを接地する方式の 2 つが考えられる。後者の場合、電子ビームがフィラメントから試料台の方にのみ飛んでいくと考えられるので、より効率が良いと思われる。しかし冷却も同時に行なうアルカリ金属吸着系グラファイトの実験では、伝熱冷却の銅線を冷却装置との間に結び付ける必要があり、絶縁が困難なため前者を採用した。得られた加熱温度は、フィラメント電圧 -500 V エミッション電流 100 mA で約 1000° Cであった。

冷却は、マニピレータに液体窒素容器を取り付け、これを銅線で試料台と結び付けて、熱伝導によって冷却した。得られた最低の冷却温度は 110 K である。冷却の概念図を 3-4-3 図に示す。マニピレータのミニコンフランジには、1/4 inch のステンレスパイプを溶接したミニコンフラットフランジが取り付けられており、さらにこのステンレスパイプは Swagelok (Swagelok 社: Swagelok の角を少し削ればミニコンフランジの穴を通過する) によって同軸状のステンレス製 (厚さ 2 mm) 液体窒素容器と接合している。液体窒素は、この 1/4 inch のステンレスパイプ中に、更に 1/8 inch のステンレスパイプを通して補給される。設計当初はミニコンフランジを 2 つ使う計画であったが、数 cm 程度の距離ではわずかの作製誤差でも歪によってリークが生じることが判明したので、上述のような方法を採用した。この液体窒素容器中には約 400 ml の液体窒素が溜り、約 3 時間の間冷却ができる。冷却装置と試料台の間は銅線によって結び

付けたが、液体窒素容器との接合はインジウムによって熱接触させ、銅製の円板によって押さえた。伝熱用の銅線は市販の電線（規格 100 V 15 A）を 6~8 本分用い、長さは約 20 cm であった。

以上、これまで述べてきた実験装置及び測定手法の工夫によって、次章以下の実験が可能になった。



3-4-3 图 冷却装置

第4章 炭素同素体のエネルギー損失スペクトル

4. 1 炭素同素体の内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトル^{18)・19)}

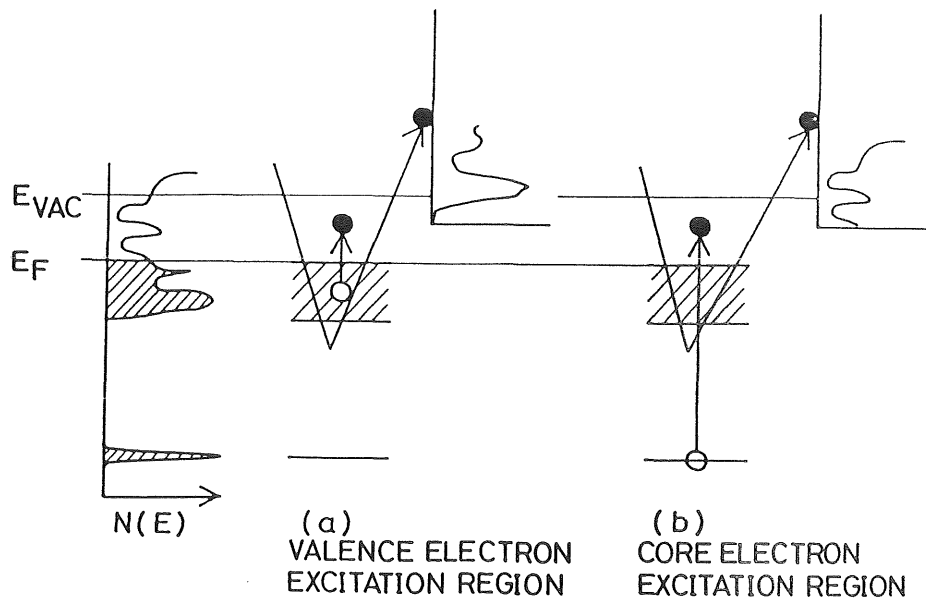
この章では、エネルギー損失スペクトルによって得られた炭素同素体の電子構造についての知見を述べる。本章のデータは、第5章、第6章で扱うアルカリ金属グラファイト層間化合物やアルカリ金属吸着系グラファイトの電子構造解明のための基礎ともなる、本研究の基本データである。

本研究では価電子励起領域と内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルを測定したが、価電子励起領域については既に報告されているデータとよく一致した結果が得られた。一方、内殻励起領域に関しては、これまではSN比の良い測定が困難であり直接 $N(E)$ スペクトルから電子構造—伝導帯の状態密度を議論することができなかったが、本研究では前章で述べた実験上の工夫によってこれを可能にした。本章ではこの内殻励起領域のエネルギー損失スペクトルのみを取り上げる。

*) この節の内容は、既に、投稿・発表している (文献 18)。

4. 1. 1 内殻励起スペクトル

4-1-1 図に、電子のバンド間遷移及び内殻準位から伝導帯への遷移の様子を示す。バンド間の遷移を観測した吸収スペクトルは、価電子帯及び伝導帯の状態密度のたたき込み積分の形をしているため複雑である。しかも、この領域のエネルギー損失スペクトルは同時にプラズモンも観測しているため、解析が困難である。これに対して内殻を始状態とする伝導帯への遷移を観測した場合、内殻準位がシャープな構造をしていれば、吸収スペクトルは伝導帯の状態密度



4-1-1 図 バンド間遷移と内殻励起スペクトル

を反映していることになる。価電子帯の状態密度の観測には光電子分光という有力な手段があるが、伝導帯の状態密度を直接みる手段は無く、内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルは、今後、光電子分光と相補する実験手段として有望である。

バルク及び表面の損失関数は、第2章で示したとおり次式で表わされる。

$$-\text{Im} (1 / \epsilon) \quad \text{バルク損失の場合} \quad \dots\dots (4.1)$$

$$-\text{Im} \{ 1 / (\epsilon + 1) \} \quad \text{表面損失の場合} \quad \dots\dots (4.2)$$

内殻電子励起領域では、

$$\epsilon_1 \sim 1, \quad \epsilon_2 \sim 0 \quad \dots\dots (4.3)$$

の条件が成立すると考えられるので、式 (4.1)、(4.2) は式 (4.4)、(4.5) のように近似できる。

$$-\text{Im} (1 / \epsilon) \quad \sim \quad \epsilon_2 \quad \dots\dots (4.4)$$

$$-\text{Im} \{ 1 / (\epsilon + 1) \} \quad \sim \quad \epsilon_2 / 4 \quad \dots\dots (4.5)$$

炭素同素体は内殻準位 C(1s) が-285 eV にあって、この準位から伝導帯への遷移は 285 eV 以上のエネルギー損失で起きる。一方、バルクプラズモンの値は、ダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンでは、34.7 eV、26.5 eV、26.0 eV でそれぞれ観測され、C(1s) から伝導帯への遷移領域とは充分離れており、またエネルギー損失が充分大きい為、遷移確率は充分小さいと見なし得る。

ここで ϵ_2 は具体的にどのような物理量を表現しているかをみる¹⁹⁾。Ehrenreich と Cohen は誘電関数を以下のように書き下している。

$$\epsilon(\omega, \mathbf{k}) = 1 - \lim_{\eta \rightarrow 0} \left(\frac{e}{\pi \mathbf{k}} \right)^2 \sum_{ll'} \int d\mathbf{q} | \langle \mathbf{q} + \mathbf{k}, l' | \mathbf{q}, l \rangle |^2 \frac{f(E') - f(E)}{E' - E - \hbar\omega - i\hbar\eta} \dots\dots (4.6)$$

ここで、 $f(E)$ はフェルミ・ディラックの分布関数、 l は空準位、 l' は満ちた準位であり、式中の行列要素は式 (4.7) のように表せる。

$$\langle \mathbf{q} + \mathbf{k}, l' | \mathbf{q}, l \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{cell}} U_{\mathbf{q} + \mathbf{k} l'}^*(\mathbf{r}) U_{\mathbf{q} l}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \dots\dots (4.7)$$

$| \mathbf{q}, l \rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) U_{\mathbf{q} l}(\mathbf{r})$ はブロッホ波動関数である。

式 (4.6) に、以下の関係式を用いると、

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{X - i\eta} = P \cdot \frac{1}{X} + i\delta(X)$$

式 (4.6) の虚部 ϵ_2 は、式 (4.8) のように書ける。

$$\varepsilon_2(\omega, \mathbf{k}) = \frac{e^2}{\pi k^2} \sum_{ll'} \int d\mathbf{q} |\langle \mathbf{q} + \mathbf{k}, l' | \mathbf{q}, l \rangle|^2 \delta(E' - E - \hbar\omega) \dots (4.8)$$

この式から ε_2 は以下の式 (4.9) で示される結合状態密度

$$J(\omega, \mathbf{k}) \propto \sum_{ll'} \int d\mathbf{q} \delta(E' - E - \hbar\omega) \dots (4.9)$$

によって決まっていることが分かる。積分域はブリルアンゾーン全体で、空準位 l と満ちた準位 l' 全体について和をとる。光学的過程 ($\mathbf{k} \rightarrow 0$) の場合には、実際にこれが確かめられており、式 (4.8) は以下のように書き直せる。

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \varepsilon_2(\omega, \mathbf{k}) = \frac{e^2}{\pi \omega^2 m^2} \sum_{ll'} \int d\mathbf{q} |\langle \mathbf{q} + \mathbf{k}, l' | \mathbf{k}_u \cdot \mathbf{p} | \mathbf{q}, l \rangle|^2 \delta(E' - E - \hbar\omega) \dots (4.10)$$

ここで \mathbf{k}_u は \mathbf{k} 方向の単位ベクトル、 \mathbf{p} は運動量演算子で、Liang と Beal によって、 $\omega^{-2} \cdot |\langle \mathbf{q} + \mathbf{k}, l' | \mathbf{q}, l \rangle|^2$ はほぼ ω^{-1} に比例することが示されている。従って、次のような関係が成立する。

$$J(\omega, 0) \propto \omega \cdot \varepsilon_2(\omega, 0) \dots (4.11)$$

有限の \mathbf{k} に対する ε_2 は、Zeppenfeld²⁰⁾ 等が高速電子線透過エネルギー損失スペクトルに Kramers-Kronig 変換を施して求めている。その結果、 ε_2 が \mathbf{k} に対して滑らかな変化をすることが示された。このことから式 (4.11) は有限の \mathbf{k} に対してもほぼ成立すると考えられ、次式が成立する。

$$J(\omega, \mathbf{k}) \propto \omega \cdot \varepsilon_2(\omega, \mathbf{k}) \dots (4.12)$$

始状態である内殻電子準位が鋭く、デルタ関数とみなせれば、結合状態密度は

伝導帯の状態密度とみなせる。式 (4.4) 及び式 (4.5) によれば内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルは ω に比例すはずであるが、実際の観測ではエネルギー損失値に比べて観測範囲が小さいため ω の変化は緩やかである。炭素同素体の場合、285 eV から 315 eV まだが内殻電子励起領域で、40 eV << 285 eV とみなせる。以上のことから、内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルは伝導帯の状態密度を反映していると考えてよい。

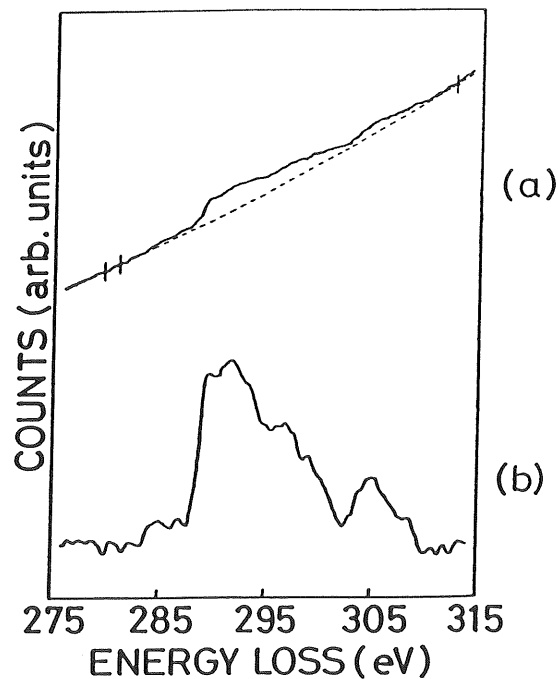
低速電子エネルギー損失分光法によって直接伝導帯の状態密度を観測できたのは、第3章で述べた工夫により、高い入射電子エネルギーでも分解能を落とさずに測定でき、また測定電源の高安定化により測定の精度が高められ、パーソナルコンピュータ制御によって積算が可能となり、十分な SN 比のスペクトルが得られるようになったことによる。また、使用したパルスカウント法の特長により、従来は微分スペクトルとしてしか観測されていなかったスペクトルを $N(E)$ スペクトルとして観測することができた。

低速電子エネルギー損失分光法だけでなく、高速電子線透過法によるエネルギー損失スペクトルでも同様の知見を得ることができる。高速電子線透過法による場合は、エネルギー損失過程に関与する波数を特定することができ、従って、特定の遷移を見ることができ、しかし、本研究のようにエネルギー分析器 CMA を用いてエネルギー損失スペクトルを得ている場合、角度に関しては 360° 全方向積分型の測定を行っており、遷移則は破れていると考えられる。そのためここでは、伝導帯全体の状態密度を観測できるという特徴をもった低速電子エネルギー損失分光法を用いている。

低速電子エネルギー損失分光のもう1つの特徴は、入射電子エネルギーを変化させることによって伝導帯の状態密度の深さ方向分析が可能であり、表面準位の情報を分離できることである。これは低速電子を用いているための大きな特徴である。

4. 1. 2 ダイヤモンドの内殻励起スペクトル

内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトル（以下、内殻励起スペクトルと略す）は、実際には 4-1-2 図に示すように大きなバックグラウンドに乗った微小信号として観測される。ここでは例として、ダイヤモンド（111）清浄表面の内殻励起スペクトルを示す。清浄表面は、 2×10^{-8} Pa の超高真空下で抵抗加熱法によって約 900°C まで加熱して得られたものである。このバックグラウンドは多重散乱によるもので、構造を持たない緩やかなスペクトルである。内殻励起スペクトルを得るためには、バックグラウンドを図に示してある様に近似的に3点を通過する2次関数とし、この2次関数を実測されたスペクトルから差し引く。こうして得られたスペクトルが図下に示したものである。以後本論文中では、内殻励起スペクトルというのはバックグラウンドの差し引きを行ったものを指す。



4-1-2 図 実際に観測される内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトル
(a) バックグラウンドを3点を通過する2次関数で近似する
(b) バックグラウンド差し引き後

4-1-3 図に、ダイヤモンドの内殻励起スペクトルの入射電子エネルギー依存性を示す。入射電子エネルギーを変える事によって、分析深さが変えられる。入射電子エネルギーを 410 eV から 1500 eV まで変化させる事によって、分析深さは 3Å から 11Å まで変化する。図中の D_0 のピークには入射電子エネルギー依存性がみられる。 D_0 は、分析深さが浅くなるほど強度が増している事から、表面準位と同定した。この準位はエネルギー・ギャップ中に存在する為、1500 eV 位の比較的高い入射電子エネルギーでも観測される。他の D_1 から D_5 のピークは入射電子エネルギー依存性を示していないので、バルクの構造と同定した。

表 4-1-1 は、本研究で得られた $D_0 \sim D_5$ のエネルギー損失値と、Egerton と Whelan が高速電子線透過法を用いて得たエネルギー損失スペクトル²¹⁾及び Lurie と Wilson によって低速電子エネルギー損失スペクトル²²⁾で得られたエネルギー損失値とを対比したものである。本研究のエネルギー損失値は Egerton ら、Lurie らの実験とほぼあっている。しかし、Egerton らの実験は分解能が 2 eV と著しく悪く、Lurie らはスペクトルを 1 次微分で得ており、エネルギー損失値を極大値のエネルギー損失値と極小値のエネルギー損失値の平均によって決定しているため、実際のピーク位置が評価できていない。

表 4-1-1 ダイヤモンドのエネルギー損失値 (in eV)

| Diamond(111) | D_0 | D_1 | D_2 | D_3 | D_4 | D_5 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PRESENT WORK | 285.0 | 289.6 | 292.5 | 297.7 | 305.2 | 308.1 |
| Lurie et al. (ref.22) | 284 | 291 | | 297 | 305 | |
| Egerton et al. (ref.21) | | 294 | | 299 | 306 | |

一方本研究では、分解能が 0.6 eV と改善されており、 $N(E)$ スペクトル中の各構造がよく分離できている。そのため本研究で得られた値は、理論によって直接計算された伝導帯の状態密度と比較検討することが可能となった。また、数値 2 次微分によってピークの正確なエネルギー位置が決定でき、細かなピークであってもその位置を正確に検出できる。

4-1-4 図 (a) は、ダイヤモンドの内殻励起スペクトルを、Painter, Ellis と Lubisky が DVM(Discrete Variable Method) 法によって行なったバンド計算 (PEL バンド) から求めた伝導帯の状態密度²³⁾と比較したものである。この計算は、第 1 原理から出発した自己無撞着な計算で、光吸収の実験結果等をよく説明している。PEL バンドの伝導帯の立ち上がり (CBM : Conduction Band Minimum) は、Morar らの Partial Yield Spectroscopy の結果²⁴⁾を基に、 $C(1s) - CBM = 289.2 \text{ eV}$ を用いた。彼らは Partial Yield Spectroscopy から励起子の部分を差し引いて伝導帯の立ち上がり位置を求めている。伝導帯の立ち上がりは、一般的には光電子分光によって求められた価電子帯の立ち下がり (VBM : Valence Band Minimum) に光吸収から求めたバンド・ギャップを加えて求めるが、ダイヤモンド(111)表面は負の電気親和度 (NEF: Negative Electron Affinity) のために価電子帯の立ち下がりを決定的にできないので、Morar らの実験結果を用いた。

ダイヤモンドの内殻励起スペクトルには大きく分けて 2 つの構造がある。高エネルギー側は 2 番目の伝導帯で、2 つの構造の間はギャップになっていると考えられる。4-1-4 図 (b) に PLE バンドを示すが、理論計算も 2 つの大きな構造の間がギャップになっていることを裏付けている。ピーク D_1 は鋭い立ち上がりを示しており、内殻励起子を形成していると考えられる。Morar らが Partial Yield Spectroscopy によって、この内殻励起子を精度よく観測してい

る²⁴⁾。それによると、エキシトンのエネルギーは、0.19 eV (観測されたフォトン・エネルギーは 289.02 eV) で、エキシトンの半値巾は 0.4 eV である。本研究で得られた D₁ のエネルギー位置は、Morar らの得たエネルギー値よりやや高かった。

観測されている内殻励起スペクトルは伝導帯の状態密度に遷移確率の重みをかけた量なので、正確な形については議論できないが、D₀ 及び D₁ を除いた他のピーク位置及び全体のスペクトルの形は PLE バンドとよくあっている。

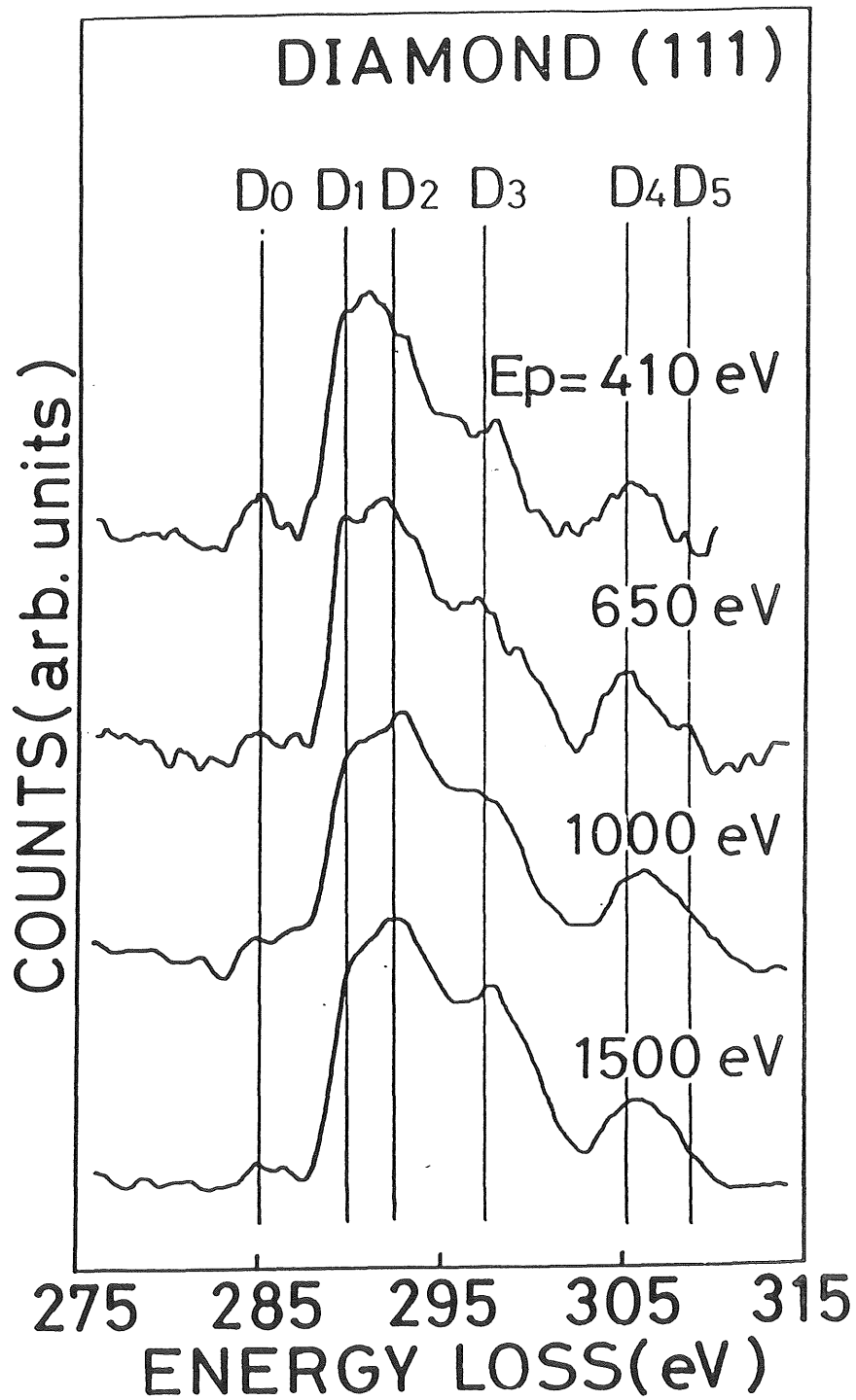
次に、エネルギーに関して、ダイヤモンドの内殻励起スペクトルと PEL バンド計算を対比してみた。表 4-1-2 に、D₁ から D₅ のピークの同定を示す。

表 4-1-2 ダイヤモンドのエネルギー損失の同定 (in eV)

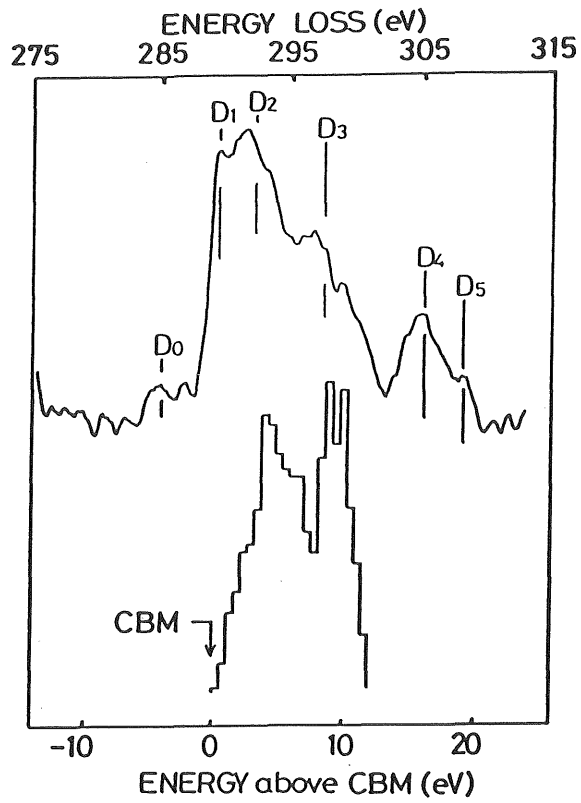
| Diamond(111) | D ₀ | D ₁ | D ₂ | D ₃ | D ₄ | D ₅ |
|--------------|----------------|----------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------|---------------------------------|
| Loss Values | 285.0 | 289.6 | 292.5 | 297.7 | 305.2 | 308.1 |
| energy | -4.2 | 0.4 | 3.3 | 8.5 | 16.0 | 18.9 |
| origin | s.s. | exciton | L ₃ , L ₁ | Γ ₂ ' , Σ ₃ | ? | K ₁ , X ₁ |

*1) C(1s)-CVM = 289.2 eV として伝導帯の底を基準にした
s.s. surface state

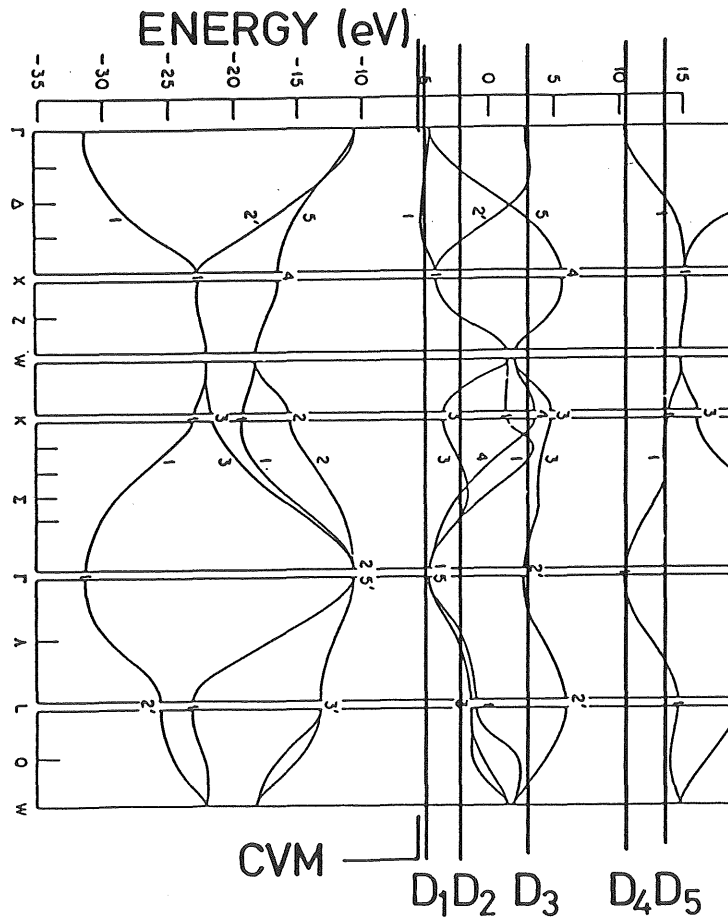
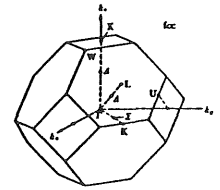
比較の結果、このバンド計算は計算の困難な伝導帯の高エネルギー側まで、実験事実を概ね説明していることが分かった。しかし、第2伝導帯についてみると D₅ は状態密度の高いと考えられる K₁, X₁ のフラットなバンドの部分に対応しているが、D₄ は吸収端にあっている。従って、全体として理論計算で得られているバンドは高いエネルギーに計算されているといえる。



4-1-3 図 ダイヤモンド(111)清浄表面の内殻励起スペクトルの入射電子エネルギー依存性
ピーク D₀ には入射電子依存性が認められる



(a)



(b)

4-1-4 図 ダイヤモンド(111)清浄表面の内殻励起スペクトルと PEL バンドの比較

エネルギー損失関数は、エネルギーと波数の関数である。従って、この波数についてここで検討しておく必要がある。4-1-5 図に、エネルギー損失過程に関する波数の評価法を示す。この過程を DL(Diffraction-Loss) 過程と仮定すると、電子の散乱過程は以下のとおりになる。

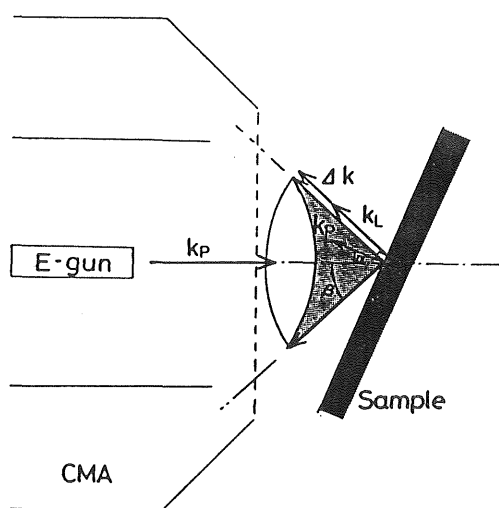
1) 入射電子エネルギー E_0 を持った電子は、固体中に入射面に対して角度 α で入射する。このとき、入射電子の波数 k_0 は入射電子エネルギーのみによって決まる。

$$E_0 = (\hbar k_0)^2 / 2m \quad \dots\dots(4.13)$$

2) 次に、この電子はある深さの所で回折を受ける。この時、既に出射方向は決定している。

3) 更にエネルギー損失 ΔE を受ける。出射電子が持っている波数 k_L は、損失を受けた後のエネルギー $E_0 - \Delta E$ のみによって決まる。従って、エネルギー損失に関する波数は、入射電子と出射電子の波数の差に等しい。

$$E_0 - \Delta E = (\hbar k_L)^2 / 2m \quad \dots\dots(4.14)$$



4-1-5 図 CMA を用いた場合のエネルギー損失過程の散乱の概要

以上から、エネルギー損失に関する波数の変化 Δk は、

$$|\Delta k| = \sqrt{2m/\hbar} \cdot (\sqrt{E_p} - \sqrt{E_p - \Delta E}) \quad \dots\dots (4.15)$$

この式に $m = 9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J*s}$ を代入し、エネルギーを eV 単位 ($e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) で、 k を cm^{-1} で表せば、上式は以下の様に書き直せる。

$$|\Delta k| = 5.123 \times 10^7 \cdot \sqrt{E_p(\text{eV}) - E_p(\text{eV}) - \Delta E(\text{eV})} \quad (\text{cm}^{-1}) \dots\dots (4.16)$$

ここで電子の出射方向を試料の法線に対して β とすると、波数ベクトルは試料の垂直方向に対して角度 $\theta = \alpha - \beta \sim \alpha + \beta$ の間で変化していることになり、試料に対する平行成分 $|\Delta k_{\parallel}|$ は、次式のようになる。

$$|\Delta k| \cdot \sin(\alpha - \beta) \leq |\Delta k_{\parallel}| \leq |\Delta k| \cdot \sin(\alpha + \beta) \quad \dots\dots (4.17)$$

本研究の場合、 $\alpha = 0$ 、 $\beta = 42^\circ$ にほぼ固定されており、この時 $\cos \theta = 0.743$ である。

式 (4.16) を用いて、4-1-3 図における波数の変化を評価してみる。入射電子エネルギーが $E_0 = 410 \text{ eV}$ から 1500 eV まで変化し、エネルギー損失が $\Delta E = 300 \text{ eV}$ とすると、波数は $5.00 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ から $2.09 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ まで変化する。この波数の変化に対して 4-1-3 図のスペクトルはほとんど変わっていない。これに対して、ダイヤモンドのブリルアンゾーンの大きさは $1.76 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ である。このことから、特定の波数に関連したエネルギー損失過程は起きておらず、様々な方向の波数を積分した結果、平均的なスペクトルが観測されたと考える。

4. 1. 3 グラファイト及びグラッシーカーボンの内殻励起スペクトル

グラファイトの内殻励起スペクトルの入射電子エネルギー依存性を 4-1-6 図に示す。図から分かるように、入射電子エネルギーを 650 eV から 1500 eV まで変える事によって、分析深さは 5 Å から 11 Å まで変化している。H₀ から H₆ まで 7 つのピークが観測されているが、いずれのピークも入射電子エネルギー依存性を示していない。これは、グラファイトが層状構造をしており、原理的にダングリングボンド等の表面準位を持たない物質であることによるものである。従って、7 つのピークは全てバルクの構造である。これら 7 つのピークについて、本研究の結果を過去の研究^{21) 22) 25)}と比較したのが表 4-1-3 である。本研究の結果は、過去に測定されたエネルギー損失スペクトルとほぼ一致しているが、過去の研究に比べて分解能が向上したことを反映して、多くの構造が分離できていることが分かる。

表 4-1-3 グラファイトのエネルギー損失値 (in eV)

| HOPG | H ₀ | H ₁ | H ₂ | H ₃ | H ₄ | H ₅ | H ₆ |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| PRESENT WORK | 285.2 | 288.3 | 291.6 | 297.2 | 300.8 | 303.9 | 307.6 |
| Lurie et al. (ref.22) | 284 | | 291 | 296 | | | 307 |
| Egerton et al. (ref.21) | 286 | | 294 | | | | |
| Papagno et al. (ref.25) | 285 | 288 | 292 | 297 | | | 307 |

4-1-7 図はグラファイトの内殻励起スペクトルを Wills, Fitton と Painter が DVM 法によってバンド計算 (WFP バンド) した伝導帯の状態密度²⁶⁾と比較したものである。フェルミ準位の位置は、Morar らが光電子分光²⁷⁾によって報

告している 284.7 eV とした。定性的には、各ピークと伝導帯の構造との対応はよく、スペクトルの全体的な形もよく説明できている。グラファイトの内殻励起スペクトルには、2つの大きな構造がある。低エネルギー側のピーク H_0 の半値巾は 1.7 eV で、 π バンドによるものである。このピークは WFP バンドでは 4 eV と計算されているが、内殻励起スペクトルでは鋭いピークとして観測されている。一方、高エネルギー側の構造 $H_2 \sim H_6$ は、主として σ バンドによる構造である。内殻励起スペクトルで観測された巾と WFP バンドの巾はよく一致しており、それぞれ約 20 eV である。

Mele と Ritsko は、 H_0 のピークを解釈する上でエキシトニックな効果の考慮が重要であると指摘している²⁸⁾。4-1-7 図中の WFP バンドの低エネルギー側のピークの大部分はファン・ホーブ特異点に相当する Q_{2g^-} の状態密度によるものだが、これに対応する内殻励起スペクトルの H_0 はかなり低エネルギー側にシフトしている。これは $C(1s)$ にできたホールの効果が大きく、共鳴的な増強を受けるためである。これがいわゆる非常に局在したフレンケル励起子像である。Cheung は、この π エキシトンに Fano タイプの共鳴像を適用し、共鳴巾を 1 eV と求めている²⁹⁾。この共鳴の巾が狭いため、共鳴域より高エネルギー側で $C(1s)$ からファン・ホーブ特異点 Q_{2g^-} への直接遷移が観測されているということが期待できる。4-1-7 図との対応から、 H_1 がこの遷移と考えられる。Cheung は低速電子エネルギー損失分光によって、試料に対する入射電子の角度を変えて、面に平行な波数成分の寄与を変化させた。観測されているスペクトル自体は波数を積分したものをみているわけだが、その積分範囲を変化させている。その結果、ピーク H_1 は π エキシトンと同じ対称性を持っており、 π 電子による構造と確認された²⁹⁾。この微細なピークは、Lurie らの低速電子エネルギー損失スペクトル、Egerton らの高速電子線透過法によるエネルギー損失スペクトル²¹⁾のいずれにおいても観測されておらず、本研究で始めて観測

されたものである。その後、Cheung によっても追認されている²⁹⁾。

H₂ のピークは立ち上がりも鋭く、これも C(1s) のホールの影響によるエキシトニックな効果を受けていると考えられる。実際、内殻励起スペクトルのピーク H₀ と H₂ の形はよく似ている。ピーク巾がほぼ同じであり、共鳴巾も H₀ で求められたものと一致していると考えられる。

他のピーク H₃~H₆ は、 π エキシトンのピーク H₀ と σ エキシトンのピーク H₂ の共鳴域から離れているので、WFP バンドの状態密度と対応づけることができる。これらのピークに対応する伝導帯の対称点を、エネルギーの対応づけから同定した結果が表 4-1-4 である。

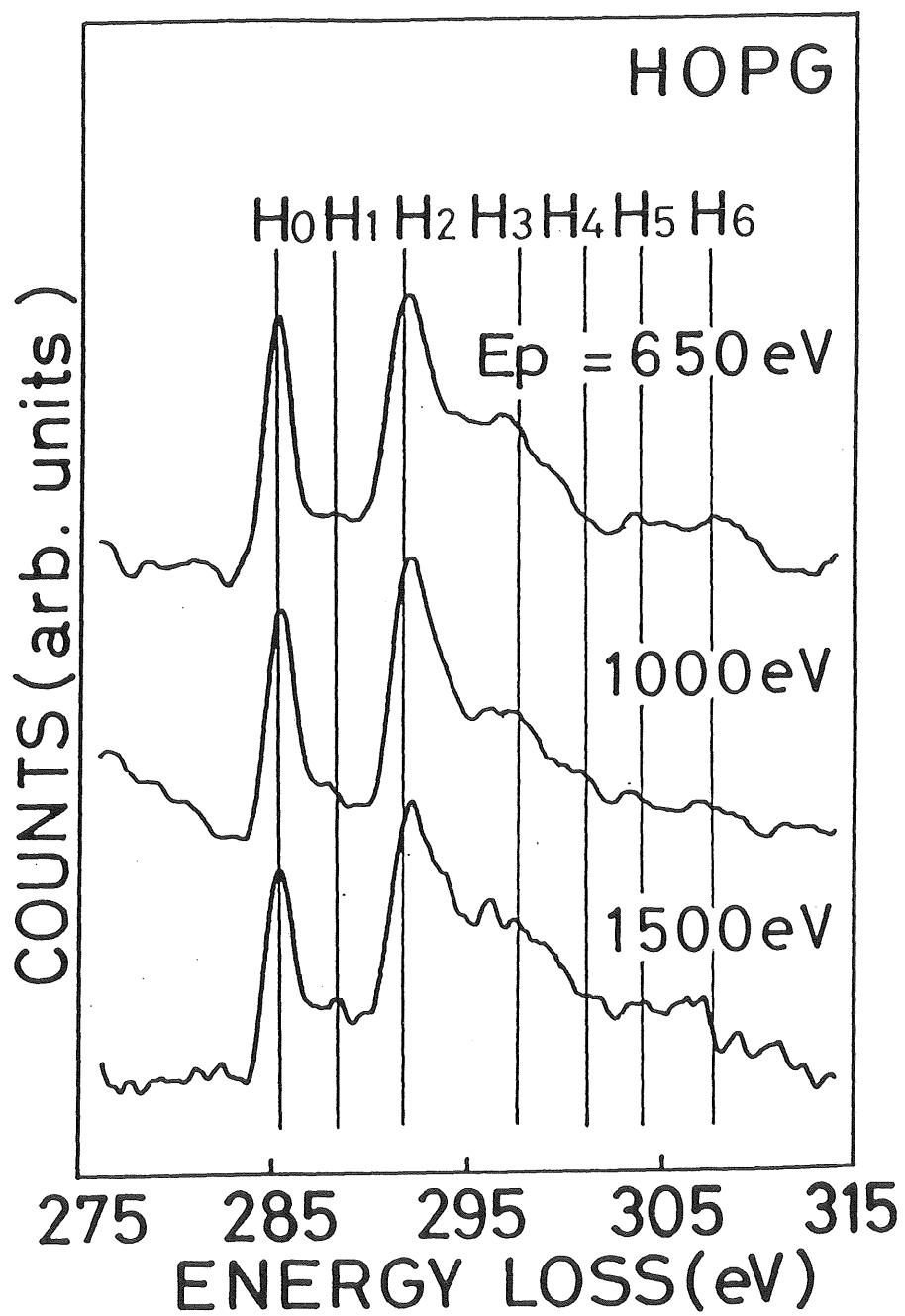
表 4-1-4 グラファイトのエネルギー損失の同定 (in eV)

| HOPG | H ₀ | H ₁ | H ₂ | H ₃ | H ₄ | H ₅ | H ₆ |
|-------------|-----------------------------------|------------------------------|---|------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------|
| loss values | 285.2 | 288.3 | 291.6 | 297.2 | 300.8 | 303.9 | 307.6 |
| energy | 0.5 | 3.6 | 6.9 | 12.5 | 16.1 | 19.2 | 22.9 |
| origin | ex(Q _{2g} ⁻) | Q _{2g} ⁻ | ex(Γ _{3u} ⁻) | P 3 ⁺ | Q _{1g} ⁻ | σ _s (Γ) | P 1 ⁻ |

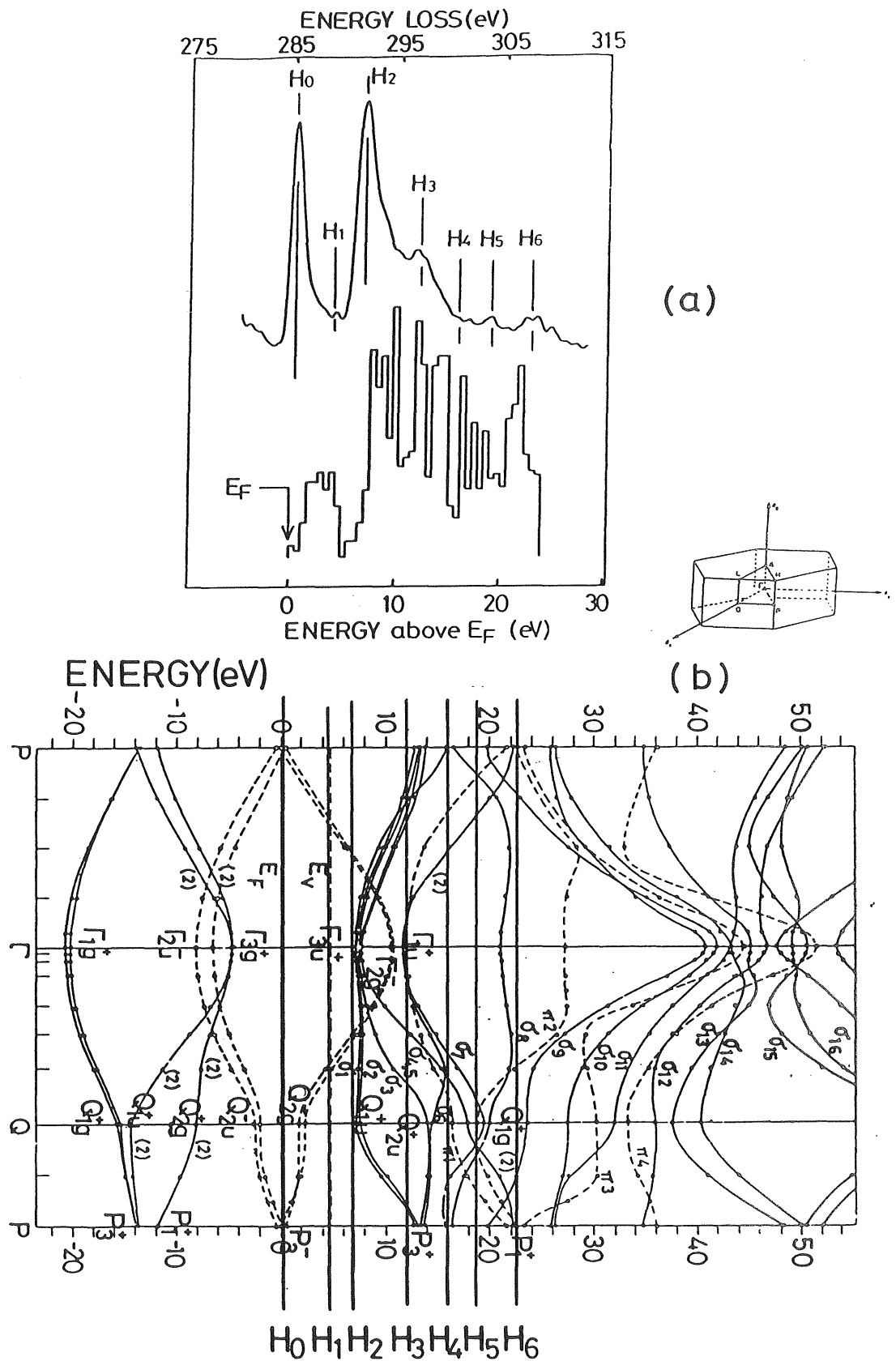
ex : exciton

*1) C(1s)-E_F = 284.7 eV としてフェルミ準位を基準にエネルギーを求めた

*バンドの表記は、Painter と Ellis³⁰⁾ に従った。



4-1-6 図 グラファイトの内殻励起スペクトルの入射電子エネルギー依存性

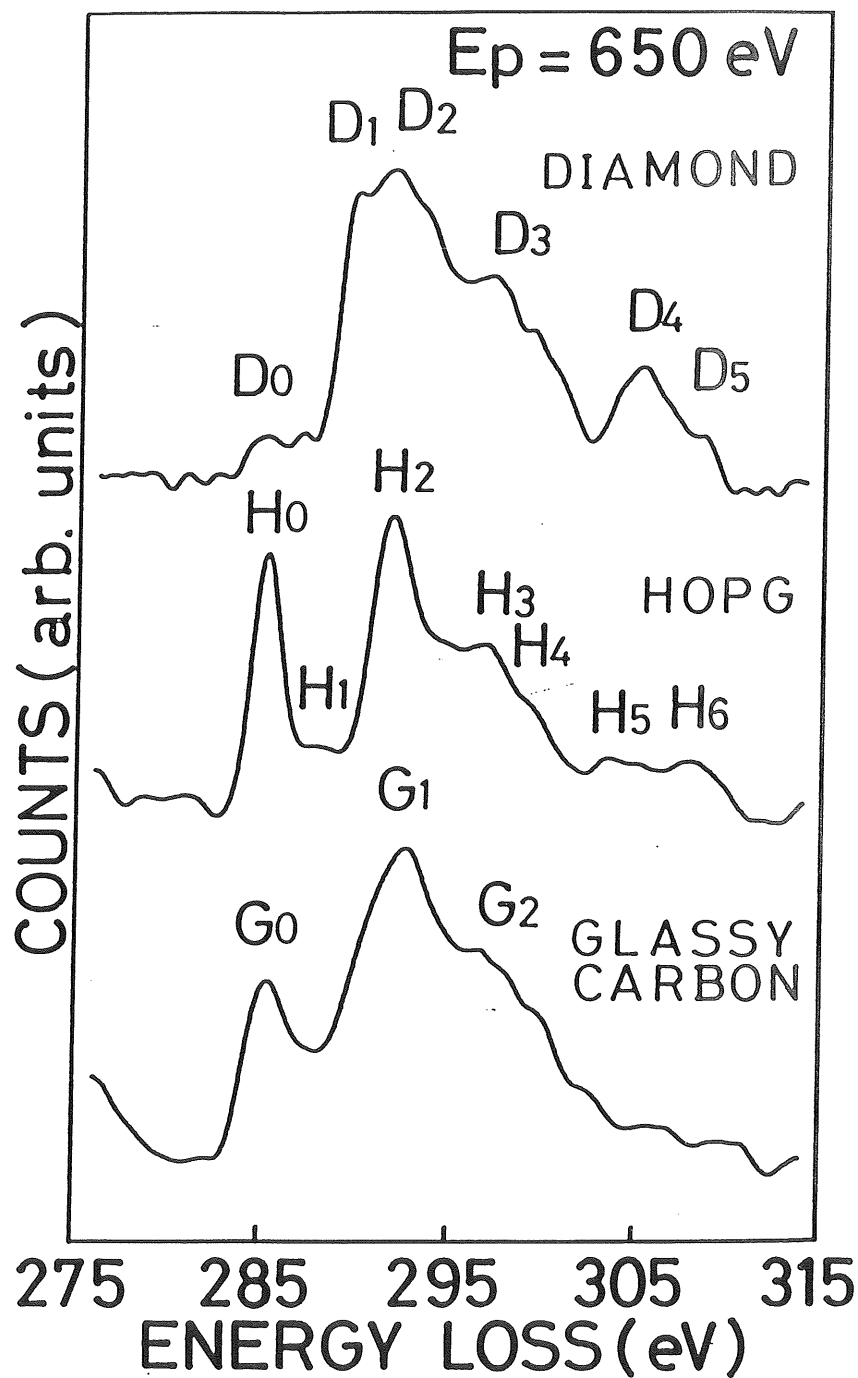


4-1-7 図 グラファイトの内殻励起スペクトルと WFP バンドの伝導帯の状態密度との比較

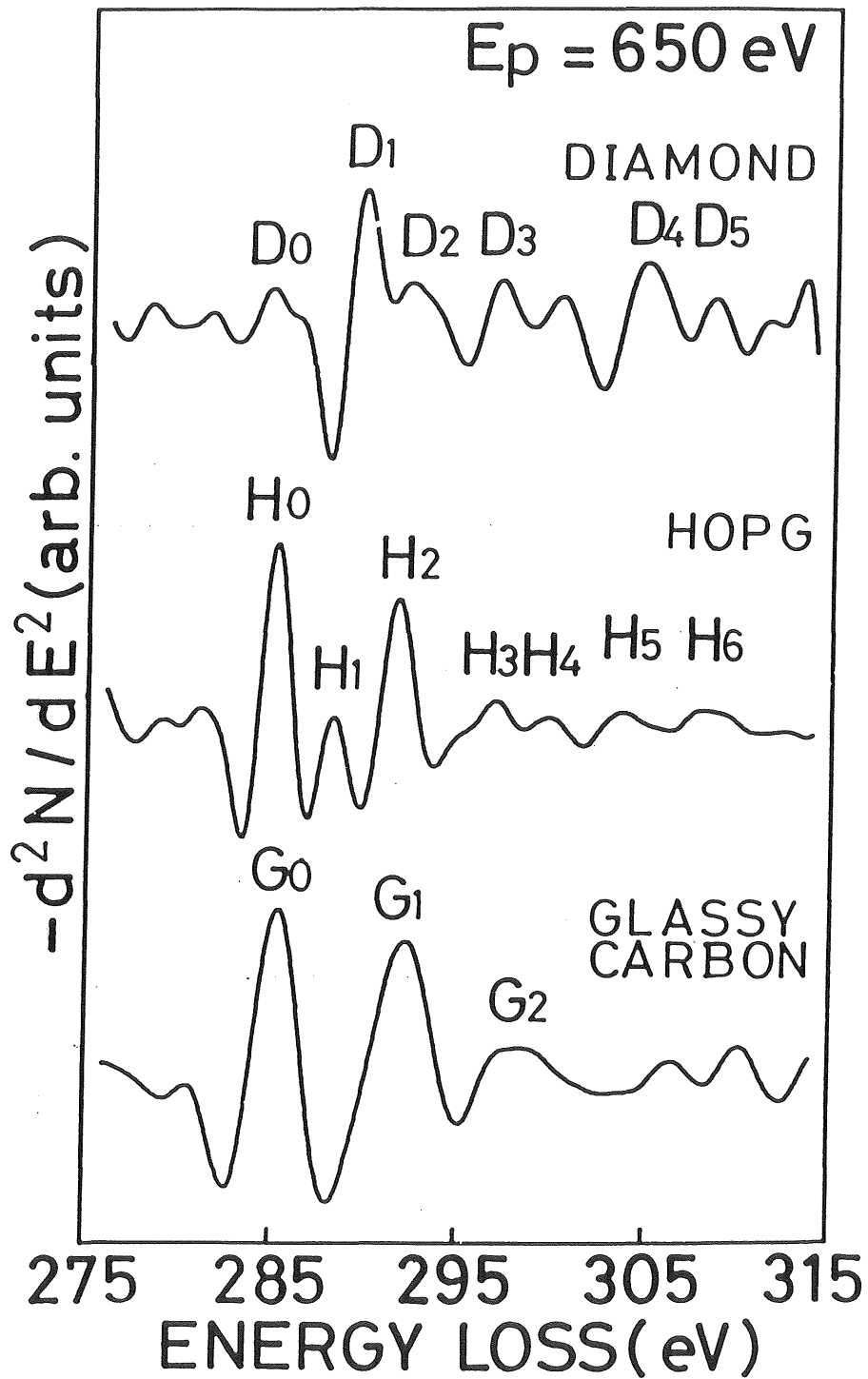
次に 4-1-8 図にダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの内殻励起スペクトルを示す。ここで測定に用いたグラッシーカーボンは東海カーボン社の GC-30 である。この試料はフラン樹脂を 1000° C、2000° C、3000° C と段階的に炉中で焼いたもので、表面から 0.5 mm 程度はグラファイト構造をとっている。従って、この試料は sp^2 結合を主体とするアモルファスと考えられる。図から分かるように、グラッシーカーボンの内殻励起スペクトルは、グラファイトの内殻励起スペクトルと良く似ているが細かな構造が無く、全体的にブロードな構造である。グラファイトのスペクトルとの比較から、 G_0 は π バンド、 G_2 及び G_3 は主として σ バンドによる構造と考えられる。

4-1-9 図にダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの内殻励起スペクトルを 2 次微分したものを示す。バックグラウンド上に乗った細かなピークのエネルギー位置を検出するにはこの 2 次微分が有効な手段である。実際、 H_1 は $N(E)$ スペクトル上では微細なピークとして観測されているが、2 次微分のスペクトルでは明確にその存在が分かる。内殻励起スペクトルをバンド計算による伝導帯の状態密度と比較する際には $N(E)$ スペクトルが有効であるが、同時にピークのエネルギー位置を検出するには 2 次微分スペクトルが有効である。本研究ではこれらを相補するように使い分けた。

以上、4-1-8 図並びに 4-1-9 図から明らかなように、ダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの電子構造の違いは、エネルギー損失スペクトルから明確に分かる。更に本研究ではこの明瞭な差異を基に、低速電子エネルギー損失分光法をダイヤモンド薄膜の評価法として応用しうることを実証し、また実際に作製条件の異なる試料にその評価法を適用することによって適切な作製条件について検討を行なった。その結果について、次節以下で述べる。



4-1-8 図 ダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの内殻励起スペクトルの比較



4-1-9 図 ダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの内殻励起スペクトルの2次微分の比較

4. 2 ダイヤモンド薄膜の評価への応用³²⁾

近年、ダイヤモンド合成は、高温・高圧を用いた方法に加えて、Whittaker社のAisenbergらによって開発されたIBD (Ion Beam Deposition) 法や無機材料技術研究所によって開発されたマイクロ波を用いたプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法等の気相成長法によっても行われるようになってきた。

ダイヤモンドは良質な絶縁体であるが、それ以外にも以下に挙げるように、他の物質に見られない多くの特徴を持っている。

- 1) ダイヤモンドは、バンドギャップが 5.6 eV にも達する良絶縁体である。電気抵抗は、15° Cで $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ (TYPE IIa) 以上である。
 - 2) 赤外の一部を除いて、他の波長域では透過性が優れており、センサーのコーティング膜や半導体レーザの保護膜等に使える。また、屈折率が $n=2.417$ と大きい。
 - 3) 常温付近では熱伝導が非常に良い。熱伝導率は、298.2 Kで $23.2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (TYPE IIa)、 $13.6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (TYPE IIb)、 $9.90 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (TYPE I) である。これは銅の熱伝導 $4.01 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ の3~6倍であり³¹⁾、半導体レーザのヒートシンク材料として有望視されている。
 - 4) 天然に存在する物質としては最も硬度が大きく、機械材料の摩耗の激しい部分にコーティングすれば、対摩耗性の材料として使える。
 - 5) 半導体としての性質を持ち、600 K程度の高温下では不純物をドーピングすることによるキャリア制御が不可能となってしまいうシリコンに代わって、高温下でも使用できる半導体として注目されている。現状ではホウ素のドーピングによって p 型ができているが、n 型の開発はまだできていない。
- 但し、TYPE I ... 3000 Å 以下の光を吸収するもの
TYPE II ... 2250 Å (5.6 eV) 以上の光を透過するもの
IIa は $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗
IIb は $270 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗で p 型

この様に多くの特長を持っているダイヤモンドを人工的に合成するという夢は、近年になって高温・高圧など極限技術を使わない合成法が開発され、工業的な応用へと一歩近づいた感がある。しかし、半導体材料等として使う為にはかなり良質なダイヤモンド薄膜を得る必要がある。それにはまず、適切な評価

法を確立し、作製条件を最適化する必要がある。この節では、低速電子エネルギー損失分光法がダイヤモンド薄膜の有効な評価手法となることを明らかにする。

ダイヤモンド薄膜の評価法として低速電子エネルギー損失分光法を用いることの利点を次に挙げる。

- 1) 低速電子エネルギー損失分光法は、分析深さが 2 Å ~ 十数 Å 程度であり、原理的には数 Å の超薄膜でも評価が可能である。しかも基板の影響を全く受けない。
- 2) ダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンのスペクトルの差を明確に示すことができ、混合物ができていても、半定量的にその混合比が評価できる。

低速電子エネルギー損失分光法は、低速電子をプローブとして用いているために、第2章で述べたように、分析深さを非破壊的に 2 Å ~ 十数 Å の間で連続的に変え得るという特徴を持っている。そのため、原理的には数 Å 程度の超薄膜の評価にも使え、しかも基板にコーティングしたまま測定が出来るという利点がある。これは、光学的な評価法（光反射・吸収等）を用いる際には数 μm の厚さを必要とし、しかも基板の影響を避ける事が困難であることと対照的である。更に、成長装置内に取り付けてその場観測をすれば、初期成長の状態を解析することも可能である。この低速電子エネルギー損失分光法がダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの電子構造の差異を明確に反映できれば、ダイヤモンド薄膜評価法としては最適であるといえる。前節で明らかにしたとおり、エネルギー損失スペクトルに見られるその差は明確である。しかも各々の物質が混在してできていても、重なったスペクトルとして観測でき、重なったスペクトルから半定量的に混合物の比を評価することも可能である。

しかしながら、実際に評価法として用いようとするとき以下のような問題点が生じてくる。

- 1) ダイヤモンドのグラファイト化及び帯電の障害
- 2) その場観測できない場合の、表面汚染の対処

ダイヤモンドは、電子ビームを当てると容易にグラファイト化する事が知られている。更に、バンドギャップ 5.5 eV の良絶縁体でもあるので、帯電の障害を無くす工夫が必要である。また実際に試料を評価する際には、測定室にエネルギー分析器を直接取り付けることができない場合が多い。このように、その場観察ができない場合は、一旦大気中に取り出した試料を測定する事になる。この際には表面が汚染されると考えられるので、表面第一層を極力避けるような測定が必要となる。

まず帯電障害については、第3章で述べたように、パルスカウント法を採用し、従来使われていたロックイン・アンプ法に比べて感度は 2~3 桁上昇している。また、積算によって SN 比を稼ぐ事が可能になっているので、これによっても帯電障害に対処できる。本研究で用いたシステムでは1回毎に場所を変えて測定することも可能であり、グラファイト化等については場所を変えて積算することによっても対処できる。多くの場合はパルスカウント法による対処だけで充分であった。

表面汚染の問題に対しては、入射電子エネルギーを 650~1000 eV 程度にし、分析深さを 5~11 Å にして表面第1層目を極力避け、より深い場所のスペクトルを得るようにした。第3章で述べたように、本研究では、ダブルパス CMA を減速モードで用いる事により、分解能を入射電子エネルギーに依らず一定にして測定することが可能である。以上の工夫によってダイヤモンド薄膜の評価が可能となった。

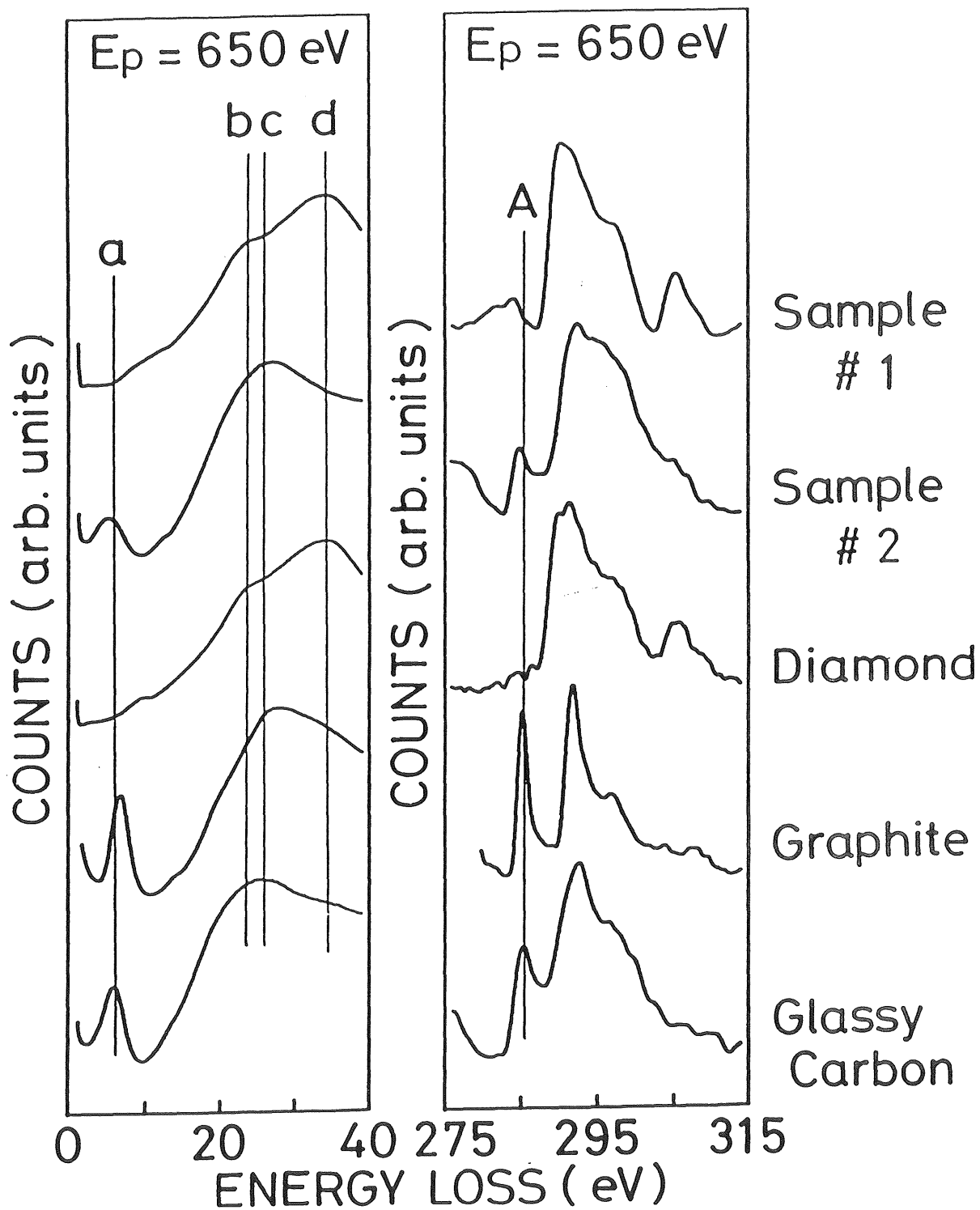
以下、低速電子エネルギー損失分光法によってダイヤモンド薄膜の評価をする際にエネルギー損失スペクトルのどこに注目するかという点について述べ、

次に、実際に作製されたダイヤモンド薄膜を評価した結果から、低速電子エネルギー損失分光法の有効性を実証する。

実際の評価例を 4-2-1 図に示す。評価の対象としたのは、プラズマ CVD 法によって作製された試料—サンプル #1 と、IBD 法によって作製されたサンプル #2 である。いずれも住友電気工業(株)によって作製・提供されたもの³³⁾である。図中には、この2つの試料と、比較の為のダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの、バンド間遷移領域及び C(1S) 内殻励起領域におけるエネルギー損失スペクトルがそれぞれ示してある。

まず、価電子励起領域のエネルギー損失スペクトル(左図)に注目してみる。ダイヤモンドにはピーク b(23 eV) 及び d(34 eV) に主ピークがあり、それぞれバンド間遷移及びバルクプラズモンと同定される。グラファイトはピーク a(6.6 eV) 及び c(27 eV) に主ピークが有り、それぞれ π プラズモン、バルクプラズモンと同定できる。グラッシーカーボンは、グラファイトで見られた π プラズモン及びバルクプラズモンが電子密度の低下に対応して低エネルギー側にシフトし、なおかつグラファイトのスペクトルをブロードにしたようなをしている。サンプル #1 はダイヤモンドのスペクトルと極めて良く一致している。サンプル #2 にはピーク a が観測されており、そのエネルギーはグラッシーカーボンのピークのエネルギー位置と一致している。

次に内殻励起スペクトル(右図)に注目してみると、 π バンドのピーク A の存在の有無が評価の示準となることがわかる。このピークは、グラッシーカーボンの場合シャープさが失われており、全体的にグラファイトのスペクトルをブロードにした形をしている。ダイヤモンドは、ピーク A のエネルギー位置には構造を持たないし、全体の形も全く異なっている。サンプル #1 はダイヤモンドのスペクトルと極めて良い一致を示している。



4-2-1 図 低速電子エネルギー損失分光法によるダイヤモンド薄膜の評価
 (a) 価電子励起領域 (b) C(1s) 内殻電子励起領域

C(1s) 内殻励起領域のエネルギー損失スペクトルを基に評価を行なうと、サンプル #1 は、バンド間遷移領域のエネルギー損失スペクトルでの評価と同様に、ダイヤモンドのスペクトルと良く一致している。一方、サンプル #2 のスペクトルには sp^2 結合の存在を示す π バンドのピーク A が観測されているが、メインピークの大きさに対する相対強度(0.26) はグラッシーカーボンの場合(0.39)に比べて小さく、 sp^2 結合の外に sp^3 結合もかなり出来ている事が分かる。スペクトル全体の形から、サンプル #2 にはダイヤモンドとグラッシーカーボンとの混合物が生成されており、作製条件が適切でなかったといえる。

表 4-2-1 ダイヤモンド薄膜評価のための炭素同素体の特性エネルギー損失値表
その1: 価電子励起領域 (in eV)

| | | | | | | | |
|---------------------------|-----|-----------------------------|------------------|------|-----------------|----------------------|-------------------------------|
| Sample #1 (plasma CVD) | 4.9 | 7.1 | 10.8 | 14.1 | | 22.8 | 35.3 |
| Diamond(111) | 4.6 | 6.6 | 10.9 | | | 22.9 | 34.7 |
| | ex. | IB | IB | | | SP, IB ^{b)} | BP ^{d)} |
| Graphite (HOPG) | 3.3 | 6.7 | 11.1 | 13.7 | 16.4 | 19.3 | 26.5 |
| | IB | π plasmon ^{a)} | SP | IB | SP _⊥ | BP | BP _⊥ ^{c)} |
| Glassy Carbon (GC-30) | | 5.5 | | 13.2 | | 21.7 | 26.0 |
| | | π plasmon ^{a)} | | | | | BP ^{c)} |

IB: Interband Transition BP: Bulk Plasmon SP: Surface Plasmon
ex.: exciton a): peak a b): peak b c): peak c d): peak d

表 4-2-2 ダイヤモンド薄膜評価のための炭素同素体の特性エネルギー損失値表
その2: C(1s) 内殻電子励起領域

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------------|---------|------------------|-------|-------------|-------|-------|
| Sample #1 | 284.6 | (287.7) | 290.5 | 292.7 | 295.1/299.1 | 305.2 | 308.9 |
| Diamond (111) surface | 285.0 | | 289.6 | 292.5 | 297.7 | 305.2 | 308.1 |
| | | | exciton | | | | |
| Graphite (HOPG) | 285.2 | 288.3 | 291.6 | 297.2 | 300.8 | 303.9 | 307.6 |
| | π exciton ^{a)} | | σ exciton | | | | |
| Glassy Carbon(GC-30) | 285.3 | | 291.9 | 296.9 | | | |
| | π exciton ^{a)} | | | | | | |

A): peak A

以上の結果をまとめたのが、表 4-2-1 及び表 4-2-2 である。スペクトルの見方を要約すると、エネルギー損失スペクトルは sp^2 結合の検出能力に優れており、バンド間遷移領域にあってはピーク a に、C(1s) 内殻励起領域にあってはピーク A に注目すべきことがわかる。

試料の評価については、プラズマ CVD 法によって作製されたサンプル #1 は、電子構造からみて極めてダイヤモンドに近い電子構造を持っていると結論づけられる。他方、IBD 法で作製されたサンプル #2 は、一部 sp^3 結合が出来てはいるが sp^2 結合がかなり混じっている事が分かる。このように低速電子エネルギー損失分光法を評価法として用い、作製条件にフィード・バックをかければ、良質なダイヤモンド薄膜を得る事が可能になると考えられる。

低速電子エネルギー損失分光法によって評価した結果について述べてきたが、価電子帯の構造に差があれば、炭素 KVV オージェ電子スペクトルからも評価を行なう事が可能である。炭素同素体のオージェ電子スペクトルで観測されているのは、KVV オージェ過程を経たものである。第 2 章で概説したように、この過程には価電子帯の状態密度が関与しているため、化学結合状態が異なる炭素同素体間ではスペクトルの形が異なってくる²²⁾³⁴⁾。更に、この電子は固体中を通過しているので、エネルギー損失の過程も経ている。そのため、KVV オージェスペクトルには、価電子帯に関与したピーク以外にエネルギー損失に関与したピークも観測される。そのエネルギーは、メインピークのエネルギーからサテライトピークのエネルギーを差し引いたものである。サテライトとして観測されるエネルギー損失ピークは、当然のことながら最も散乱断面積の大きいプラズモン損失が主となっている。

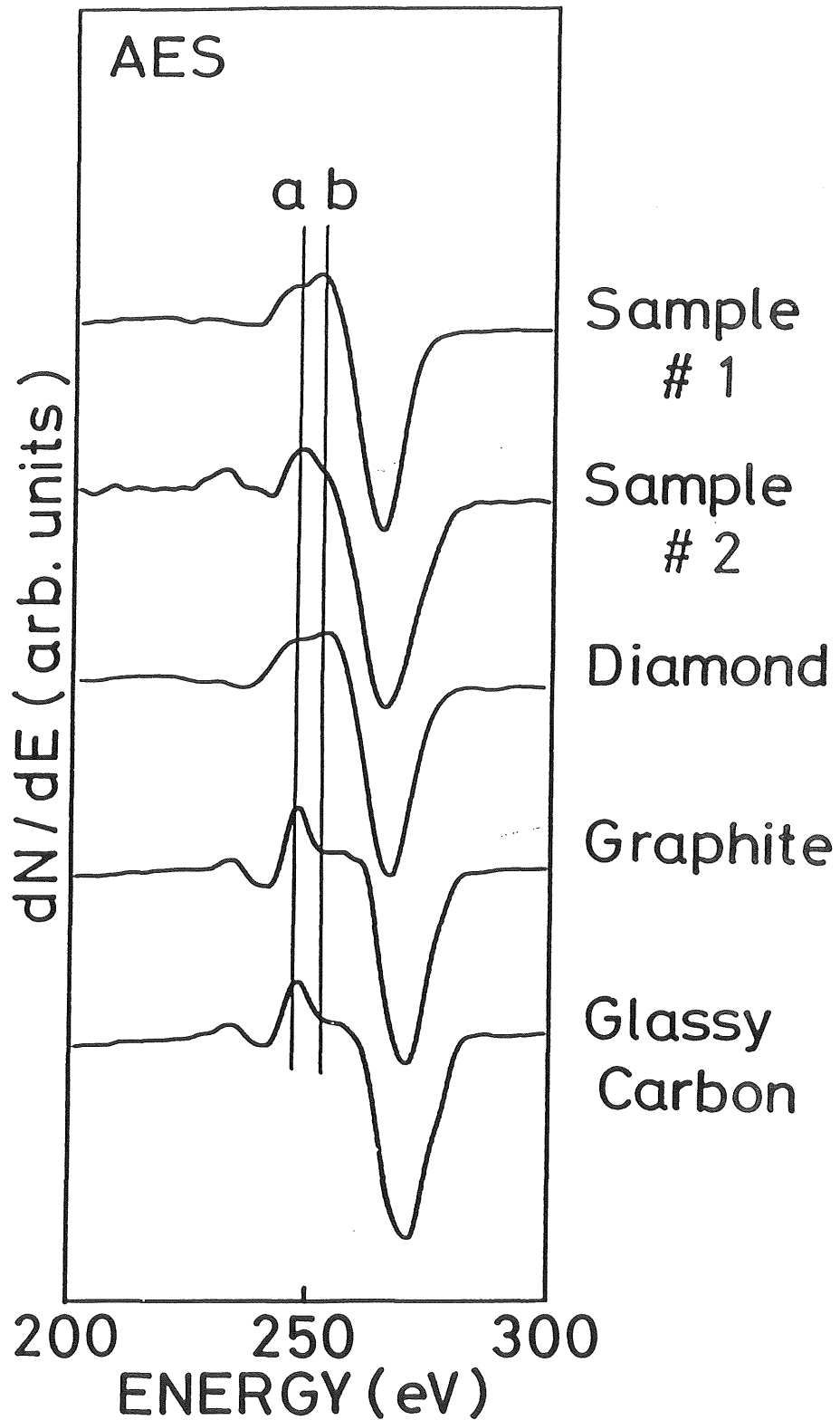
4-2-2 図にオージェ電子分光法による評価を示す。評価の対象としている試料は、低速電子エネルギー損失分光法で評価を行なったものと同じものである。

図中の、主ピーク（269 eV）の低エネルギー側のピーク a とピーク b の相対比に注目すると、ダイヤモンドのスペクトルではピーク b の方がピーク a よりやや大きく観測されている。他方、グラファイト及びグラッシーカーボンのスペクトルでは、ピーク a が支配的でピーク b は見あたらない。しかし、エネルギー損失スペクトルの場合とは違って、ここではグラファイトとグラッシーカーボンの違いは区別できない。オージェ電子スペクトルによる評価は sp^2 結合の有無の判別であり、ダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの混合物が合成されていても判別はできないのである。

実際に合成された試料のスペクトルをみると、サンプル #1 はダイヤモンドのスペクトルと良く一致している。他方、サンプル #2 の方はダイヤモンドよりもグラファイトあるいはグラッシーカーボンのスペクトルに近い形をしてはいるが、ピーク a が明確に出ておらずブロードな構造として観測されている。

以上のようにオージェ電子スペクトルでは sp^2 結合の有無しか判別できないが、この情報は組成分析の情報と同時に得られ、エネルギー損失分光法に比べより一般的に使われる測定手段であるという長所もある。容易に得られる情報から薄膜の質が判断できるという事は、良質の薄膜を成長させる条件をおさえる視点からみて魅力的である。以上の利点と本研究の結果から、オージェ電子分光法もダイヤモンド薄膜の評価法として有効であるといえる。

低速電子エネルギー損失分光法及びオージェ電子分光法による評価の可否とその特徴について述べてきたが、次に、実際に作製条件を変えた一連の試料に低速電子エネルギー損失分光法を適用した結果とそこから考えられる適切な作製条件について述べる。その結果、適切な作製条件が見いだされるとともに、低速電子エネルギー損失分光法によってアモルファスの sp^3 結合の判別も可能

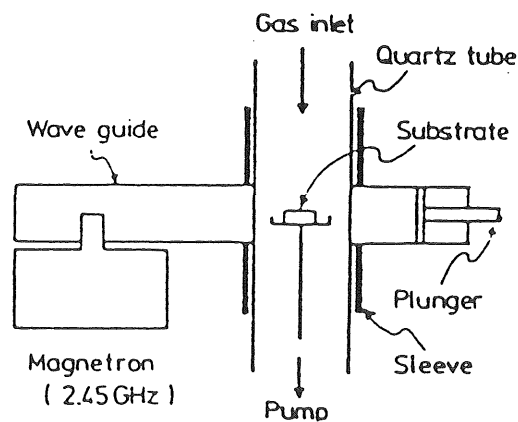


4-2-2 図 オージェ電子分光法によるダイヤモンド薄膜の評価
主ピークの低エネルギー側の微細構造ピーク a と
ピーク b の相対比に注目

であることが明らかになった。

評価の対象とした試料は、セイコー電子工業（株）によって作製・提供されたもので、プラズマ CVD 法によってメタン対水素濃度比（以下メタン濃度と略す）を変えて作製されたものである³⁵⁾。4-2-3 図に、その実際の作製方法の概要が示した。まず、メタンと水素の混合ガス(30 Torr)を流し、基板(シリコン)を約 500° C 程度に加熱しておく。混合ガスを 500 W・2.45 GHz のマイクロ波によってプラズマ化し、シリコン・ウェハ上に多結晶ダイヤモンド薄膜を合成する。このようにして、メタン対水素濃度比 0.2%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0% の 5 つの試料を作製した。

成長の機構について、明確なことは分かっていないが、以下のようなことが考えられる。メタンがマイクロ波によってラジカルとなり、基板上で sp^3 あるいは sp^2 結合をつくる。 sp^2 を除去して sp^3 だけが残すような選択スパッタリングの機構が利用できれば、ダイヤモンドが生成できるはずである。



4-2-3 図 マイクロ波によるプラズマ CVD 法の概要

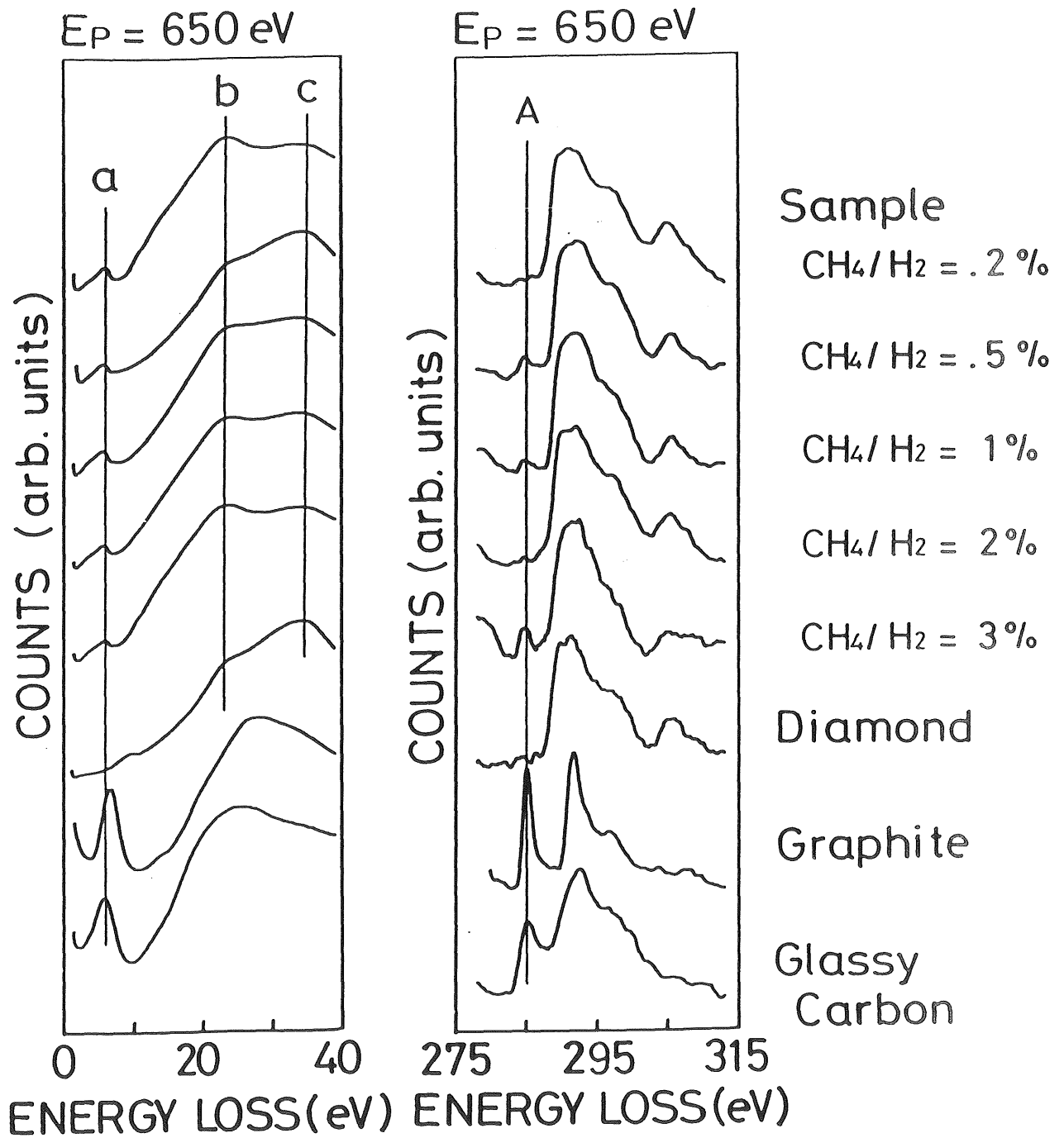
ここでは水素と基板温度が関係してくる。水素をグラファイトにスパッタリングした実験の結果から、600°C付近で化学スパッタリングが極大値を示し、メタンが生成されることが報告されている³⁶⁾。ダイヤモンドに関しては化学スパッタリングの実験がなされていないが、ダイヤモンドとグラファイトではスパッタリング収率に差があると考えられる。そして、この選択スパッタリングによって sp^3 結合のみが残ると考えられる。それゆえ、マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド薄膜作製においてはメタン濃度が重要なパラメータとなっている。以下に述べる試料の評価の1つの目的は、このパラメータの適切な値を決定することである。もう1つの目的は、既にこの一連の試料について X 線回折、ラマン分光スペクトル、断面 SEM、熱伝導測定が行われており³⁵⁾、それらの評価法相互の整合性をみることにある。

4-2-4 図に、メタン濃度比を変えて作製した5つのサンプルのエネルギー損失スペクトルを示す。まず価電子励起領域(左図)をみると、メタン対水素濃度比 0.5% のスペクトルは、ダイヤモンドのスペクトルと良く一致している。しかし、濃度がそれより大きいものになると、ピーク b の高さがピーク c の高さを上回る様になってくる。同様の傾向は、濃度が低いものにもみられる。C(1s) 内殻電子励起領域について評価した結果(右図)、メタン濃度比に関係なく、わずかにピーク A が観測される以外はダイヤモンドと同じスペクトルが得られた。内殻電子励起のスペクトルは始状態が局所的なため、価電子励起領域のスペクトルより局所的部分を観測していると考えられる。このことから、何れのサンプルも局所的にはダイヤモンドの構造(sp^3 結合)を持っているといえる。

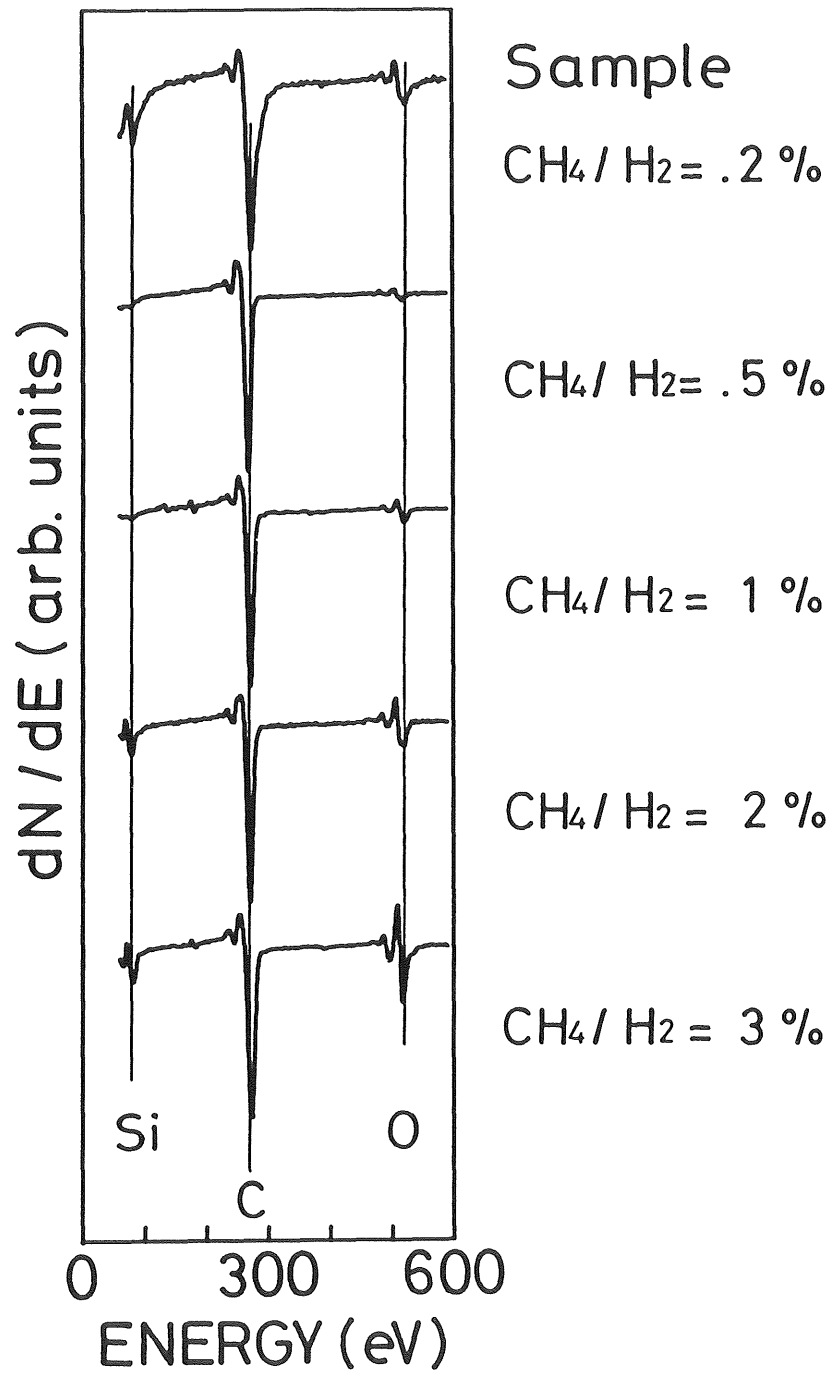
一方、バンド間遷移のエネルギー損失スペクトルの結果についてみると、いずれの試料のスペクトルもグラファイト及びグラッシーカーボンとは異なったスペクトルを示している。しかも、スペクトル中に観測されるピークのエネル

ギー位置は、ダイヤモンドのスペクトルのピークのエネルギー位置と一致している。しかしながら、メタン対水素濃度比 0.5% という条件から外れた試料のピーク c とピーク b の比は小さくなっている。ピーク b 及びピーク c はバンド間遷移及びバルクプラズモンに対応しており、メタン対水素濃度比 0.5% から外れた条件の試料では集団励起（プラズモン）が起き難くなっていることがわかる。このことから、結晶の大きさが小さな微結晶になっているか、あるいはダメージを受けたダイヤモンドが除去できずに堆積してアモルファスの成分が多く残っている可能性が大きいと考えられる。以上の考察から、メタン濃度が 0.5% の場合がもっとも適切な成長条件となっており、この値から外れると結晶性が悪いダイヤモンドが生成されることが分かった。

同じ一連の試料のオージェ電子スペクトルを 4-2-5 図に示す。スペクトル中には何れもシリコン、炭素、酸素の信号が観測され、特に酸素の信号にはメタン濃度比依存性が見られる。濃度 0.5% のサンプルのオージェ電子スペクトルは、シリコン及び酸素の信号が最も小さい。検出された酸素はダイヤモンド薄膜作製時に入り込んだものと考えられ、オージェ電子スペクトルの結果もエネルギー損失スペクトルの結果と同様に、濃度 0.5% が適切な条件であることを示している。

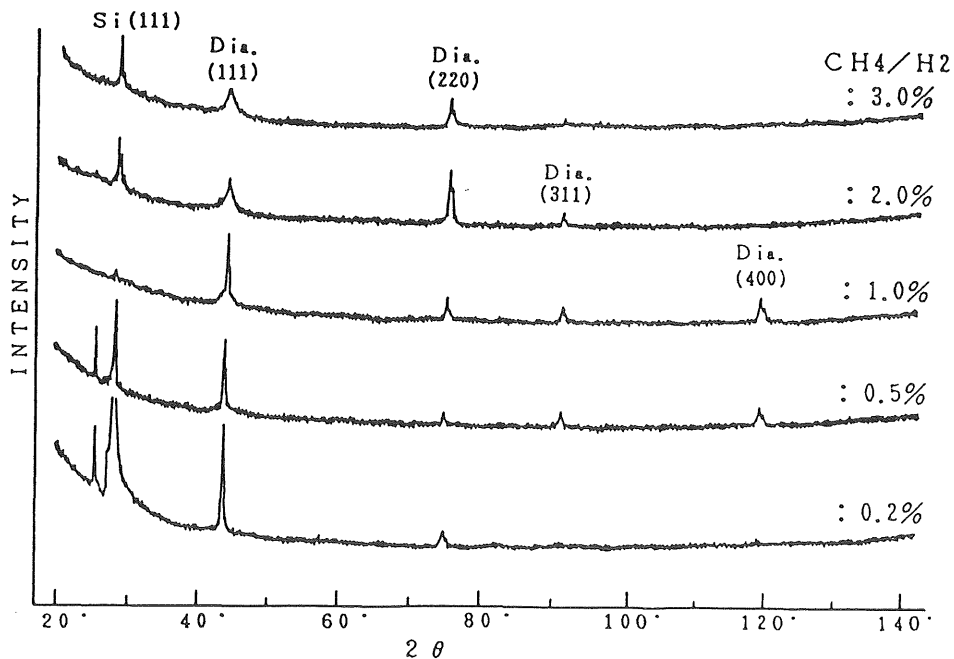


4-2-4 図 低速電子エネルギー損失分光法による
 ダイヤモンド薄膜生成のメタン濃度依存性



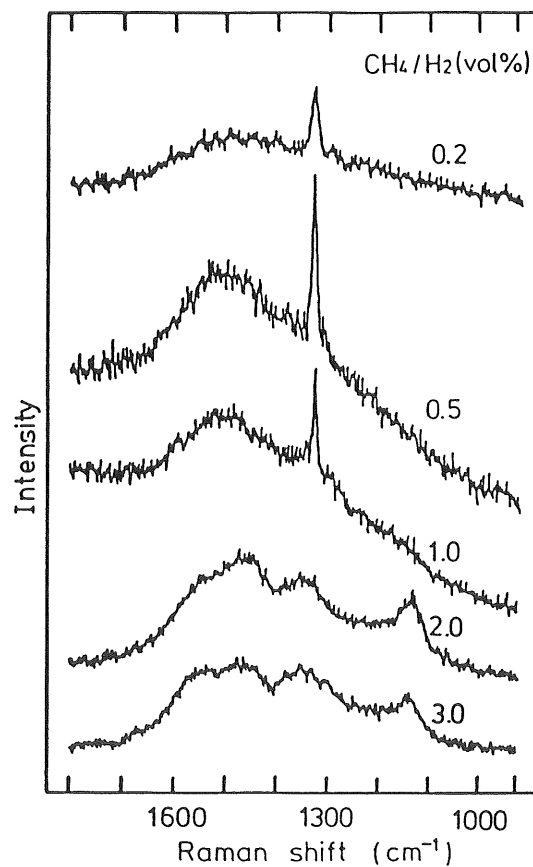
4-2-5 図 メタン濃度を変えて作製したダイヤモンド薄膜のオージェ電子スペクトル

これら一連の試料をX線回折、ラマン分光スペクトルなどによって評価した結果がセイコー電子工業（株）によって得られている。以下では、本研究で提唱している低速電子エネルギー損失分光法、オージェ電子分光法による評価法とそれらの評価法との関係について考察する。4-2-6 図は、同じ試料から得られたX線回折スペクトルである。濃度 0.5% 及び 1% のスペクトルでは (400) 回折まで出ているが、それより低くても高くても高次の回折は消えていく傾向にある。このことから、濃度 0.5% 及び 1% を境に、メタン対水素濃度比が大きくても小さくても結晶性が悪くなる事が分かり、これは低速電子エネルギー損失分光法の結果とも一致している。



4-2-6 図 メタン濃度を変えて作製したダイヤモンド薄膜のX線回折スペクトル³⁵⁾

同じサンプルのラマン分光スペクトルを 4-2-7 図に示す。何れのスペクトルにも、ダメージを受けたダイヤモンドに見られる 1500 cm^{-1} 付近のピーク及び無定形の炭素の存在を示す 1360 cm^{-1} 及び 1600 cm^{-1} 付近のピークが観測されている。 1500 cm^{-1} のピークとダイヤモンドのピークの比から、メタン対水素濃度比 0.5% 及び 0.2% のサンプルが最も結晶性が良く、それより大きくても小さくても結晶性が悪くなる事が分かる。ダイヤモンド膜の破断面の SEM 像の結果も、濃度 2% の方が 0.5% より結晶子が小さく、自形面が不明瞭である事を示している。0.5% から外れた条件下では良質な結晶が得られず、アモルファスのまま堆積している部分がかかり残ってしまう事が、この結果からも裏付けられる。



4-2-7 図 メタン濃度を変えて作製したダイヤモンド薄膜のラマン分光スペクトル³⁵⁾

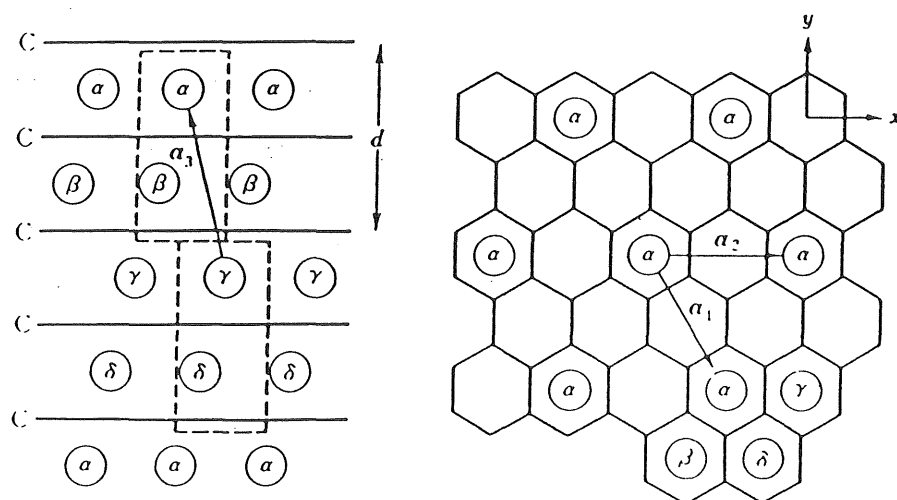
また、同じ試料について熱伝導を測定した結果、メタン濃度が大きくなるにつれて熱伝導率が単調に低下することが報告されている³⁷⁾。この場合熱伝導率の低下は結晶性が悪くなることを反映していると考えられるが、この熱伝導率からはメタン濃度が 0.5% より小さな場合に結晶性が悪くなることは説明ができない。

X線回折及びラマン分光スペクトル、断面 SEM の結果は本研究で提唱した低速電子エネルギー損失分光法及びオージェ電子分光法による評価法と整合していることが判明した。つまり、いずれの方法を用いても評価は可能である。しかし、他の方法には膜厚や基板の影響、試料の破壊等の問題が残っており、総合的にみて低速電子エネルギー損失分光法やオージェ電子分光法による評価が最も汎用性が高いと判断できる。本研究で提唱した方法以外に、Dischler らが赤外領域の吸収スペクトルによる評価が有効であることを報告している³⁸⁾。しかし、その判別は水素と炭素の間の伸縮振動に基づいているため、ダイヤモンドの質が良質になってくると、この方法で評価することはできなくなる。また水素が混入しないような作製法で合成されたダイヤモンドに対しても適用できないので、汎用性に欠けるといえる。

第5章 第1ステージアルカリ金属 グラファイト層間化合物の エネルギー損失スペクトル

5. 1 第1ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物

グラファイトや遷移金属ダイカルコゲナイド等の層状物質は、層間が極めて弱いファンデア・ワールス力によって結びついている。そのため、層間に異種の原子・分子を挿入する事が可能である。その典型はグラファイト層間化合物（GIC : Graphite Intercalation Compounds）で、母結晶であるグラファイトが両性で正負両イオンが挿入可能なため、挿入物質の多種多様性に応じて多くの特徴的な物性を示す様になる^{4) 39)}。

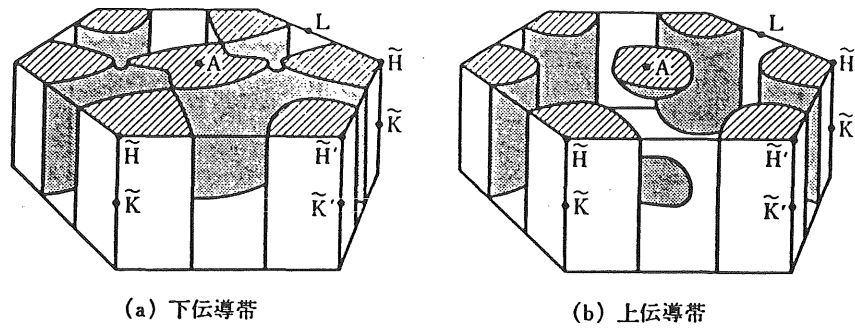


5-1-1 図 C_sM (M=Cs, Rb, K) の結晶構造 (a) 積層秩序 (b) 面内構造
但し d = 5.35 Å (C_sK)

グラファイト層間化合物の最も大きな特徴の1つは、ステージ構造と呼ばれる1次元的な長期周期構造を示す事である。例として、この章で取り上げる C_8M の結晶構造を 5-1-1 図に示す（ここで M は重いアルカリ金属を指し、K、Cs、Rb のことである）。ステージ数とは挿入層（インターカレント層）と挿入層の間に挟まれたグラファイト層の数であるが、この化合物はステージ1で、挿入層とグラファイト層を交互に積層する構造をとり、積層秩序は、 $A \alpha A \beta A \gamma A \delta A \alpha A \dots$ となっている（アルファベットはグラファイトの積層秩序を示し、ギリシャ文字はカリウム（挿入物質）の積層秩序を示す）。このような構造的特徴は電子物性に大きな影響を及ぼしている⁴⁾。グラファイトは、電子とホールが同濃度 (10^{19} cm^{-3}) あり、銅 ($8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) などの金属に比べてキャリア濃度が4桁程度少なく、電気抵抗も大きい。それゆえ、半金属と呼ばれている。また電気伝導度の異方性が大きい事もグラファイトの特徴で、面内の電気伝導度 σ_{\parallel} ($2.5 \times 10^4 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) と面に垂直な方向 (C 軸方向) の電気伝導度 σ_{\perp} ($8.3 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) の比 $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$ は、約 3000 程度にも達する。しかし、層間化合物を形成するとグラファイト層と挿入層間で大量の電荷移動が起き、その結果、銅をしのぐ電気伝導度をもつもの ($C_{16}AsF_5$ 等) や超伝導性を示すもの (C_8K 等) ができたり、電気伝導の異方性が3桁程度増加するもの (C_8AsF_5 等) や、逆に3桁程度減少するもの (C_8K 等) もある⁴⁾。

グラファイト層間化合物の中でも、アルカリ金属グラファイト層間化合物については、その電子物性がよく調べられている。その理由は、ステージ数が1からかなり高いもの (~ 10) まで合成できており、電子物性が系統的に調べられること、そしてステージ1のものが以下の様な独特な性質を持っていることによる。

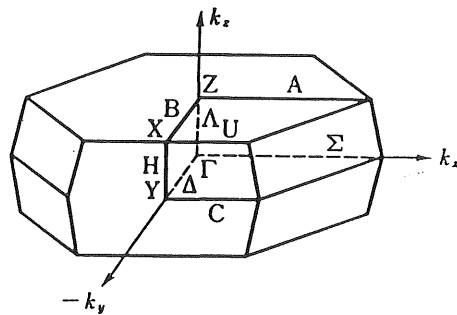
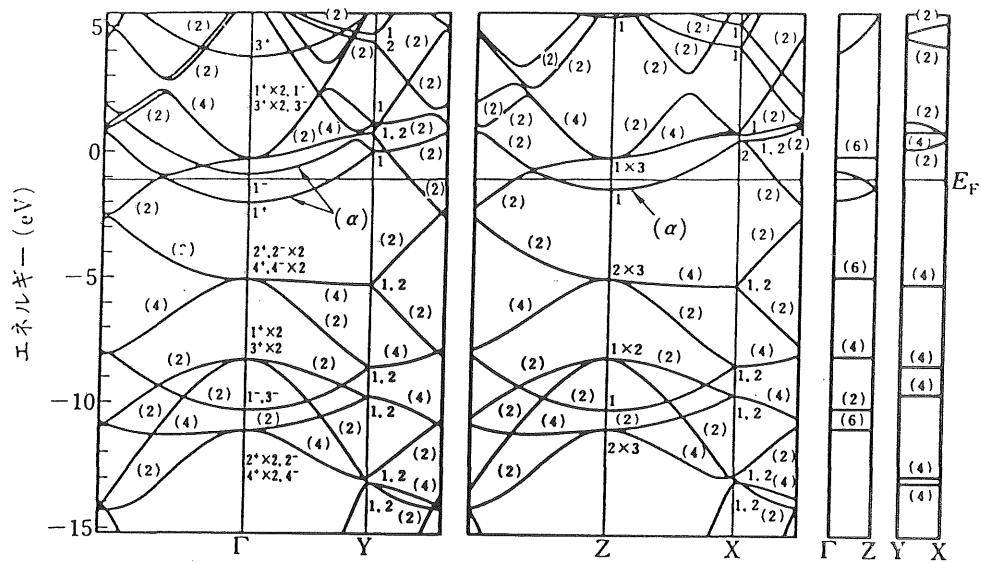
- 1) 電気伝導度の異方性が大きく低下する ($C_8K: \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \sim 56$)
- 2) 超伝導性を示す ($C_8K: T_c = 134 \sim 550 \text{ mK}$)



5-1-2 図 CsK のフェルミ面⁴⁰⁾

5-1-2 図は、井下らが半経験的な TB 法 (Tight Binding) によって理論的に初めて CsK のバンド計算を行ない、見いだされた 2 次元的な葉巻状のフェルミ面と 3 次元的な球状のフェルミ面の共存を示したものである⁴⁰⁾。このような 3 次元的な球状フェルミ面がみられるのは、カリウム層からグラファイト層への電荷移動が不完全で K(4s) 準位に一部電荷が残っているためである。この 2 次元と 3 次元のフェルミ面共存像は、電気伝導度の異方性の低下をよく説明している。

その後、大野、中尾、及び上村によって第 1 原理から出発した自己無撞着なバンド計算が行われている⁴¹⁾。ここで得られたバンド (以下 ONK バンド) を 5-1-3 図に示す。このバンドの特徴は、1) グラファイトの π バンドが残っていること、2) 電荷移動が不完全で、K(4s) 準位に約 40% の電荷が残っていること、3) 図中 (a) で示した 3 次元的なバンドがフェルミ準位を横切っている、すなわち 3 次元的なフェルミ面が存在していることである。



5-1-3 図 ONK(Ohno, Nakao and Kamimura) バンド⁴²⁾

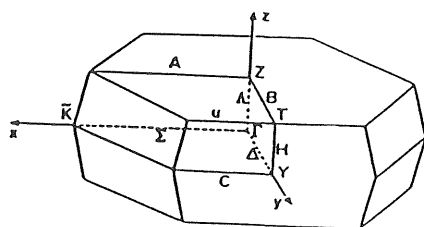
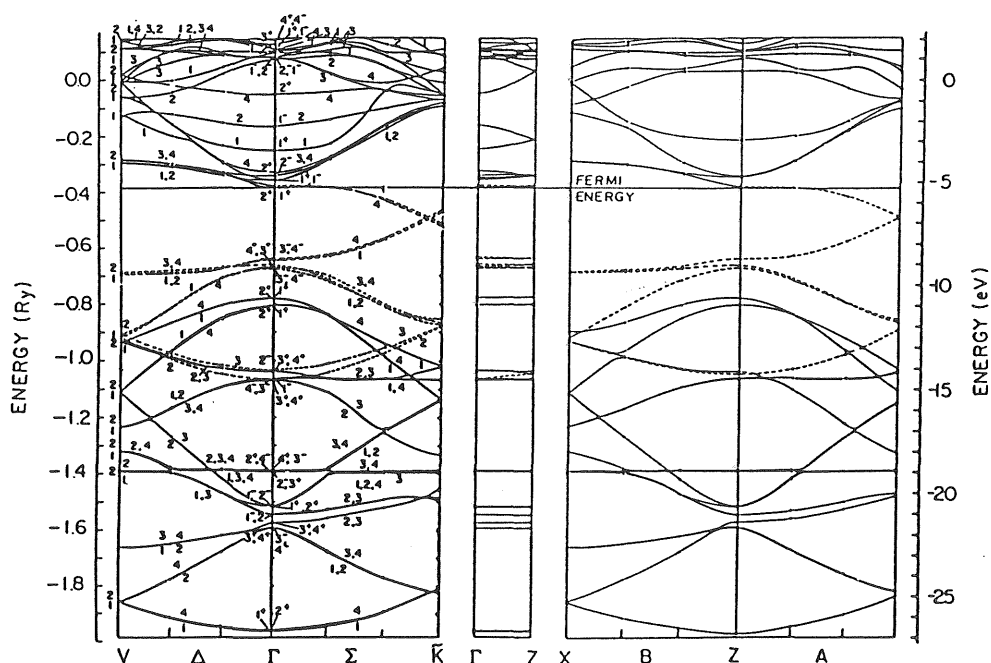
大野らのバンド計算は、多くの実験事実を説明している。Zanini らの CsK の光の反射率の測定⁴²⁾は、その一例である。CsK では、電場ベクトルが面に平行な場合だけでなく、垂直な方向にあるときにもプラズマ吸収端が観測され、そのエネルギーは、電場ベクトルが面内にある場合に比べて低いという結果が得られた⁴²⁾。これは、電場ベクトルが面に垂直な場合は 3 次元の電子構造を、平行な場合は主として 2 次元的な電子構造を持つ電子を観測していると考えれば、説明できる。同時にこの結果は、3 次元的な電子構造によるものより 2 次元電子構造によるものの方が、電子濃度が大きいことも示している。

また、Carver が核磁気共鳴から求めたイオン化率も大野らの理論とよくあっている。金属における共鳴磁場のシフト（ナイトシフト）は、原子核における電子密度に比例する。 C_8Cs の ^{133}Cs 核のナイトシフトを観測し、残っている電子密度から Carver らが求めたイオン化率は、0.55 であった⁴³⁾。同時に観測された $C_{24}Cs$ のイオン化率は 1 であり、高ステージで期待されるイオン化率が与えられている。なお、 C_8K 、 C_8Cs 、 C_8Rb は電荷移動量が同じくらいであると考えられており、実際、Grunes らによって得られたエネルギー損失スペクトル⁴⁴⁾に観測された自由電子プラズモンの値はそれぞれ 2.38 eV、2.39 eV、2.35 eV と、実験誤差を考慮すれば同じエネルギー位置に観測されているといえる。

超伝導も 3 次元フェルミ面の存在によって説明することが可能である。高田⁴⁵⁾、清水ら⁴⁶⁾によって、以下のような説明がなされている。 C_8M ($M=K, Cs, Rb$) は量 f の電荷移動の結果、アルカリ金属層では $+e$ に帯電したアルカリ原子と $(1-f)$ 個の 3 次元的な電子が生ずる。 $+e$ に帯電したアルカリ金属層とグラファイト層が互いに振動することによって、3 次元電子との間に大きな相互作用が生み出される。これが超伝導を可能にしているというのである。 C_8M の電子・格子相互作用が大きいことは、低温比熱の測定結果からも指摘されている⁴⁷⁾。

ド・ハース・ファン・アルフェン効果によって直接フェルミ面を観測することも、樋口らによって試みられた⁴⁸⁾。この測定法は、欠陥や有効質量が重いキャリアに対しては有効な実験手段では無い。したがって、 C_8K は面内では結晶性がよく葉巻状の 2 次元的なフェルミ面は観測されたが、この測定方法では 3 次元的なフェルミ面は観測できなかった。以上のように、大野らのバンド計算は多くの実験事実を説明しているが、3 次元的なフェルミ面そのものまでは直接実証されていない。

また、大野らのバンド計算を支持しない実験結果もでてきた。その1つは、Ritsko & Brucker によって得られた、高速電子線透過法による内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルである。その結果から Ritsko らは、フェルミ準位より上 1.8 eV のところに3次元的なバンドが存在するとして、ONK バンドでは説明ができないと主張した⁴⁹⁾。また、Fischer らも XPS(X-ray Photo-emission Spectroscopy)による実験結果から、フェルミ準位付近に金属的なバンドは存在していないとして、ONK バンドをしりぞけ⁵⁰⁾、Ritsko らとともに以下に示す新たなバンド計算 DR バンドを支持した。



5-1-4 図 DL(DiVincenzo and Rabi) バンド⁵¹⁾

DR バンドは、DiVincenzo & Rabi⁵¹⁾ が KKR(Korringa Kohn Rostoker)法の有効性を実証するために多くの実験が精力的になされているアルカリ金属グラファイト層間化合物を対象の1つとして選び、C₈K について計算した結果である⁵¹⁾。その結果は、大野らのバンド計算結果と大きく異なっている。このバンド(以下 DR バンド)を 5-1-4 図に示す。

このバンドの特徴は、1) 3次元フェルミ面が存在しない、2) K(4s) 金属準位と呼ばれている3次元バンドの底がフェルミ準位より上 2.2 eV のところにあることである。しかしこの計算は、自己無撞着な計算では無い。

もし、3次元フェルミ面が存在せず、電荷移動率が完全であるとすれば、超伝導や電気伝導度の異方性の低下に対して別の説明がされなければならない。現時点ではまず、上述のように多くの実験事実を説明している大野らのバンド計算とエネルギー損失スペクトル及び XPS の実験とが、本当につじつまが合わないのかどうかを検討する必要がある。

本章の目的は、まずエネルギー損失スペクトルの実験事実が本当に大野らのバンド計算によって説明がつかないのかどうかを、内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルを精度よく観測した結果から検討することである。

また更には、表面に敏感であるという低速電子エネルギー損失分光法の特質を生かして、第一ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の表面に特有な現象を見いだす事にある。

5. 2 価電子遷移領域のエネルギー損失スペクトル⁵²⁾

アルカリ金属グラファイト層間化合物の表面は、常温下では、超高真空下でも容易に変化する事が知られている。そのため、大気に曝さずに測定を行なう工夫が必要である。第3章で詳述した工夫によって転送した後、まずは、どの程度の時間 CsK 清浄表面が保たれるかを評価するために、以下のような実験を行なった。

常温において、 2×10^{-8} Pa の超高真空下で CsK の清浄表面が変化の様子を、低速電子エネルギー損失スペクトルにより、時間を変数としてみたのが 5-2-1 図である。ここに示したデータは、得られたスペクトルの一部である。図の右に示してある時間は、劈開してからスペクトルを得るまでの平均時間である。計測は、データの記録並びに時間の記録を含め、全て自動計測によって行なった。スペクトルの測定は積算を3回行い、各スペクトルの測定にかかった時間は平均で約 22 分間であった。また表面の変化に対して敏感な測定が行えるように、入射電子エネルギーを 100 eV とし、分析深さを 3 Å 程度とした。

図の左端のピーク a に注目すると、最初は鋭かったピークが急激に減衰していくのが分かる。また π プラズモン (6.6 eV) が時間とともに分裂していくのが分かる。スペクトル全体の形に注目すると、劈開後約 200 分を過ぎると、元とは異なった構造が現れ始め、遂には多くの鋭い構造を持つスペクトルへと変化している。

この変化をオージェ電子スペクトルで観測したのが 5-2-2 図である。このスペクトルの測定時間は、3回の積算を含めて平均 27 分であった。ここには、得られたデータの一部が示してある。

*) この節の内容は、文献 52 として既に公表されている。

オージェ電子スペクトルのエネルギー位置は、第2章で述べたように、1次微分スペクトルの極小値で示すのが慣習になっているが、炭素、酸素、カリウムの信号が、それぞれ 249 eV、265 eV、524 eV にでている。この図から、約 200 分まではスペクトルの変化が無視し得る事が分かる。カリウムと炭素の信号の比に注目すると、この比は時間と共に増加しており、同時に酸素の信号も増加していることが分かる。

表面の変化については、6.4 表面活性の節で詳しく後述するが、この実験の結果から、常温下でスペクトルを得る場合は劈開後 200 分以内に終了すればよいことが明らかになった。以下、常温で低速電子エネルギー損失スペクトルを得る際には、この条件下で測定し、更にオージェ電子スペクトルによって表面の変化が無視し得るかどうかのチェックも行なった。

同様の実験を低温でも行なった。低温下 (<200 K) では、常温下でみられた異常な活性度は著しく緩やかになる。 2×10^{-8} Pa 程度の超高真空下では、C₈K 劈開清浄面は約 1 日後でも全く変化していなかった。実際の測定にあたっては、スペクトルをとる度に劈開し直し、測定時間は長くても 16 時間程度とした。

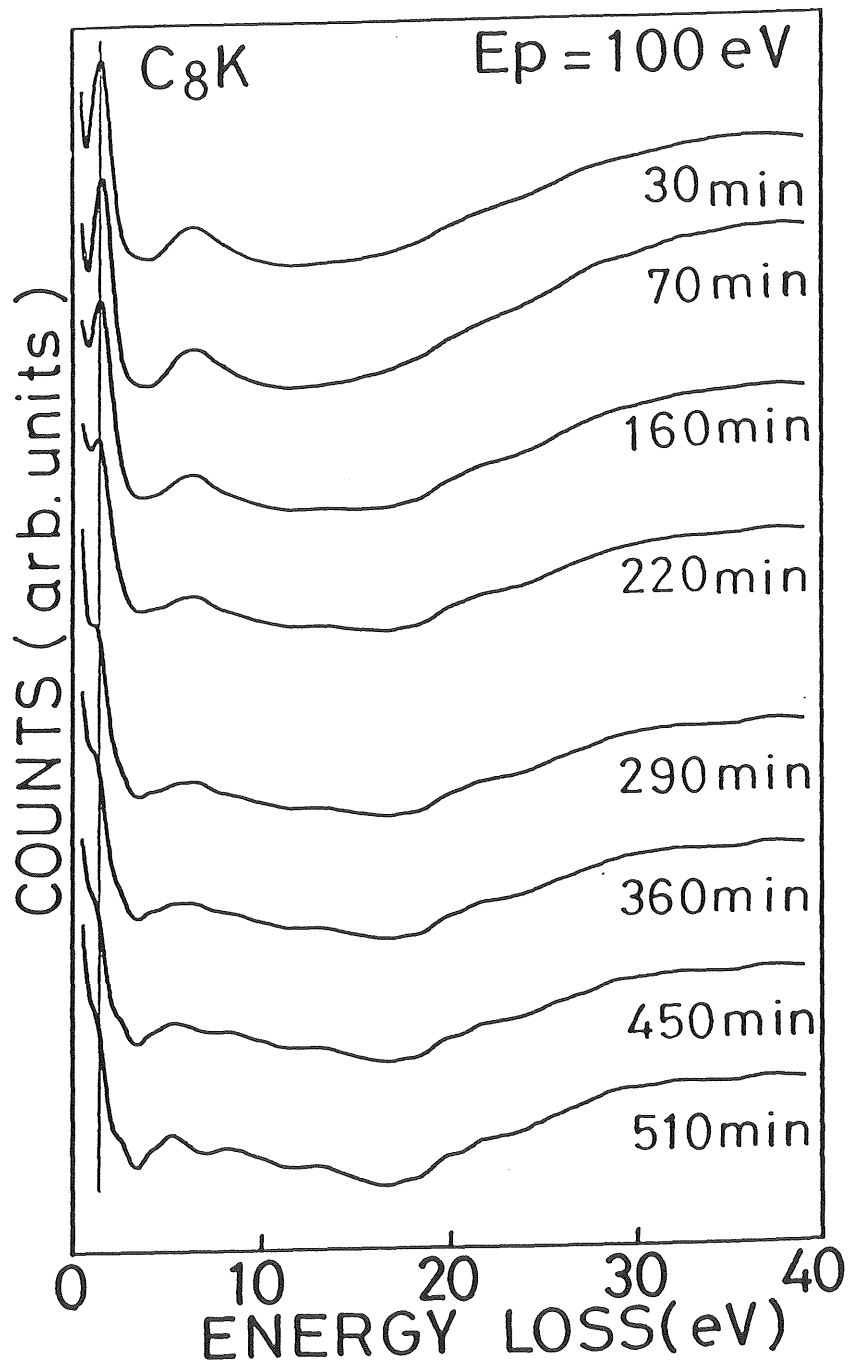
以上の事を考慮して C₈K の価電子励起領域のエネルギー損失スペクトルを測定した。入射電子エネルギー依存性を 5-2-3 図に示す。入射電子エネルギーを 100 eV から 1600 eV まで変える事によって、分析深さを 2 Å から 12 Å まで変化させた。図中の何れのピークも入射電子エネルギー依存性を示していない。このことは、C₈K に真性表面準位が存在せず、すべてのピークはバルクの電子構造である事を示している。5-2-4 図は、Ritsko ら⁵³⁾及び Hwang ら⁵⁴⁾が報告している高速電子線透過によるエネルギー損失スペクトルと本研究で得られたエネルギー損失スペクトルとを比較したものである。また表 5-2-1 において、各々のピーク位置を比較した。この結果、両者はピーク a を除いてよく一致し

ていることが分かる。

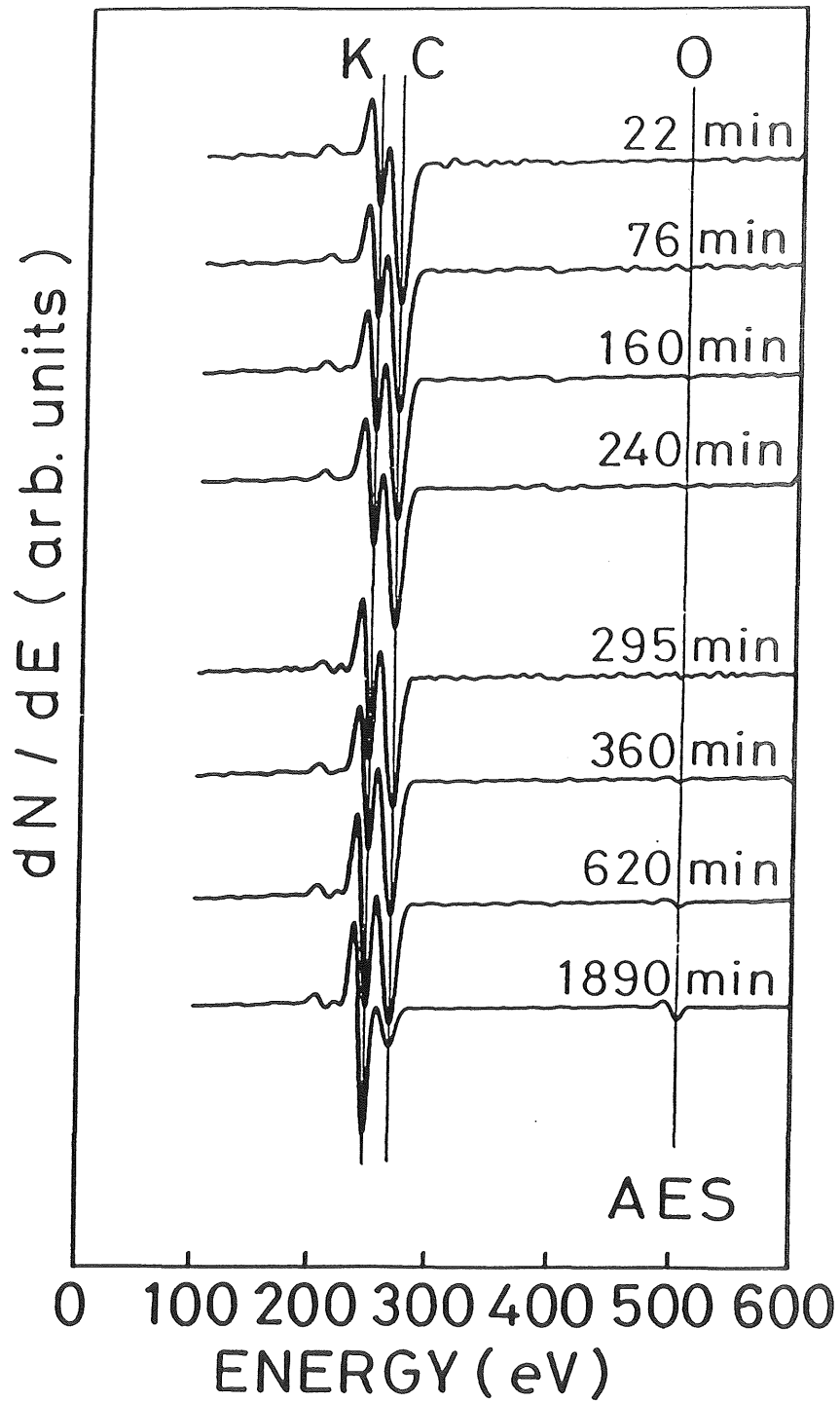
ピーク a は自由電子プラズモンであり、Ritsko らは 2.38 eV⁵³⁾、Hwang らは 2.5 eV⁵⁴⁾ と、本研究の 1.6 eV とは大幅に異なった値を報告している。Zanini らの光反射スペクトルから、プラズモンのエネルギーは 1.8 eV ($E \parallel C$) 及び 2.0 eV ($E \perp C$) と求められている⁴²⁾。このことと、光と電子線の電場ベクトルの方向が 90° 異なっていることを考慮すると、Ritsko ら及び Hwang らのスペクトルは特定の波数のものをみており、 $E \perp C$ 方向のプラズモンを観測していると考えられる。本研究の場合は、様々な方向の波数を積分したものを観測しているが、その平均的な波数は $E \parallel C$ 方向の電場ベクトルに相当し、その結果 $E \parallel C$ 方向のプラズモンを観測していると考えられる。

表 5-2-1 C_sK のエネルギー損失値 (in eV)

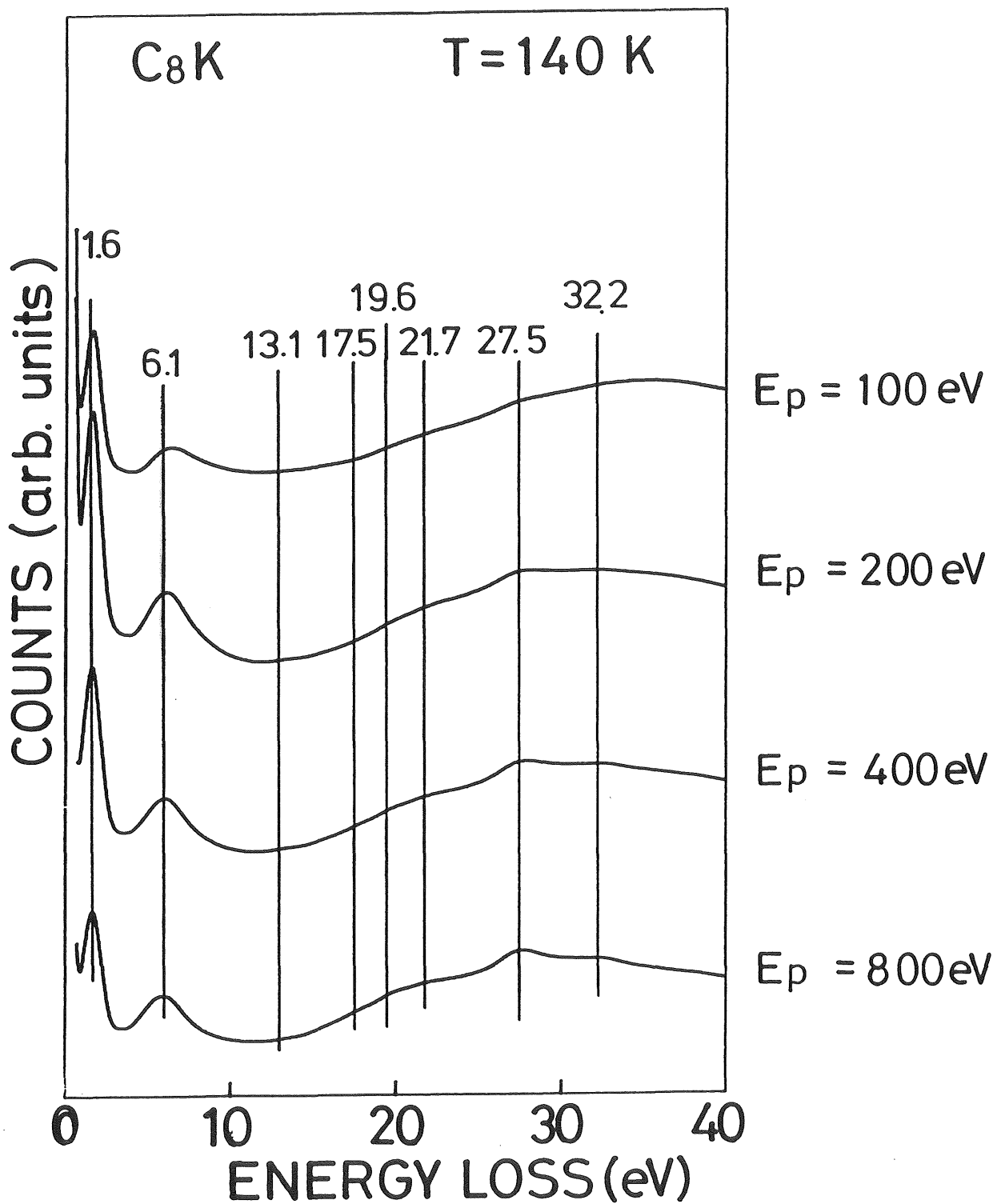
| | | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PRESENT WORK | 1.6 | 6.1 | 13.1 | 17.5 | 19.6 | 21.7 | 27.5 | 32.2 |
| Hwang et al. (ref.54) | 2.5 | 6.3 | | | | 22 | 28 | |
| Ritsko et al. (ref.53) | 2.38 | 6.23 | | 18.4 | 20.6 | 21.9 | 27.7 | 32.3 |
| | | | | | | 23.2 | | |



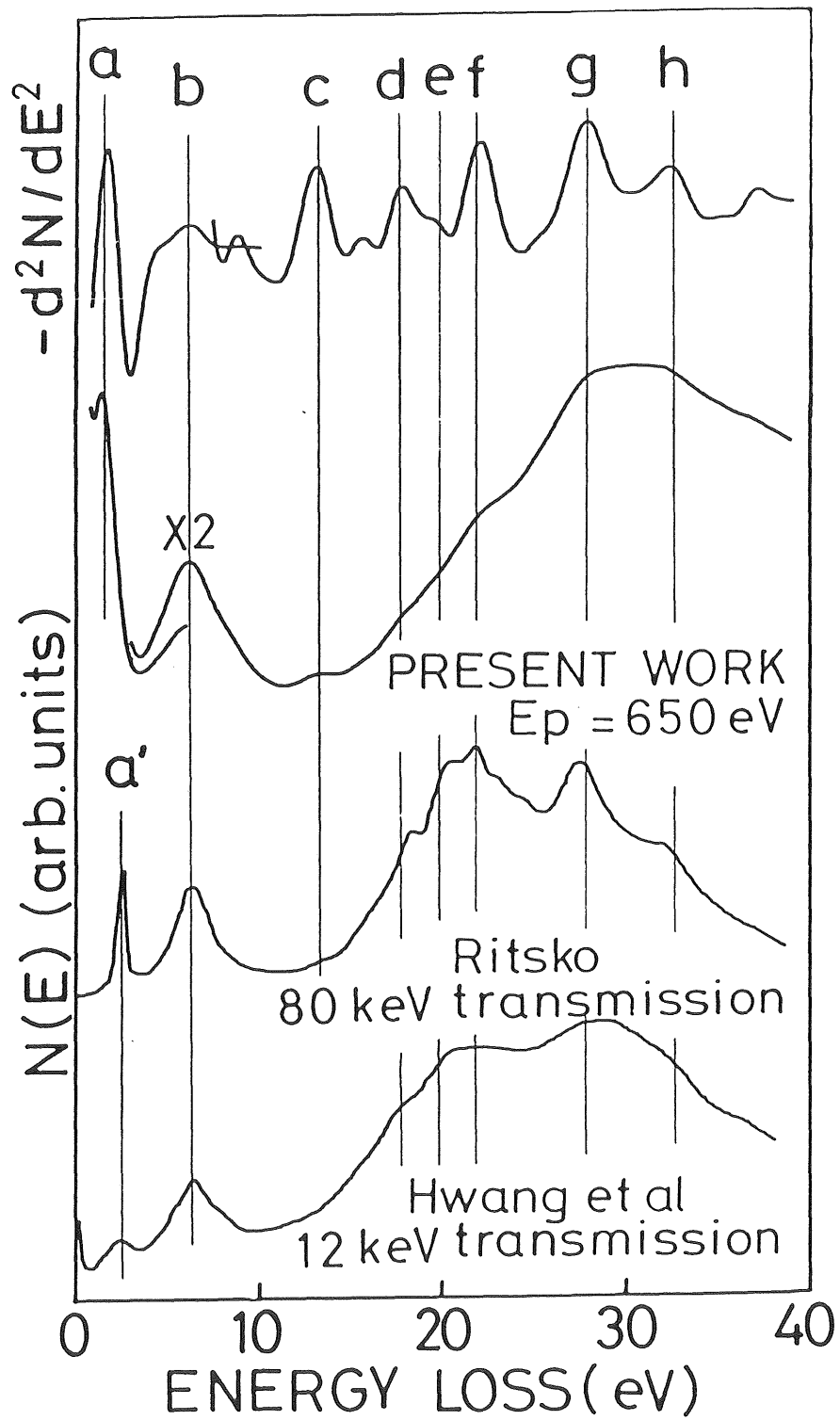
5-2-1 図 常温、 2×10^{-8} Pa の超高真空下における C₈K 劈開清浄面のエネルギー損失スペクトルの時間変化



5-2-2 図 常温、 2×10^{-8} Pa の超高真空下における CsK 劈開清浄面のオージェ電子スペクトルの時間変化



5-2-3 図 CsK の価電子励起領域の低速電子エネルギー損失スペクトルの入射電子エネルギー依存性



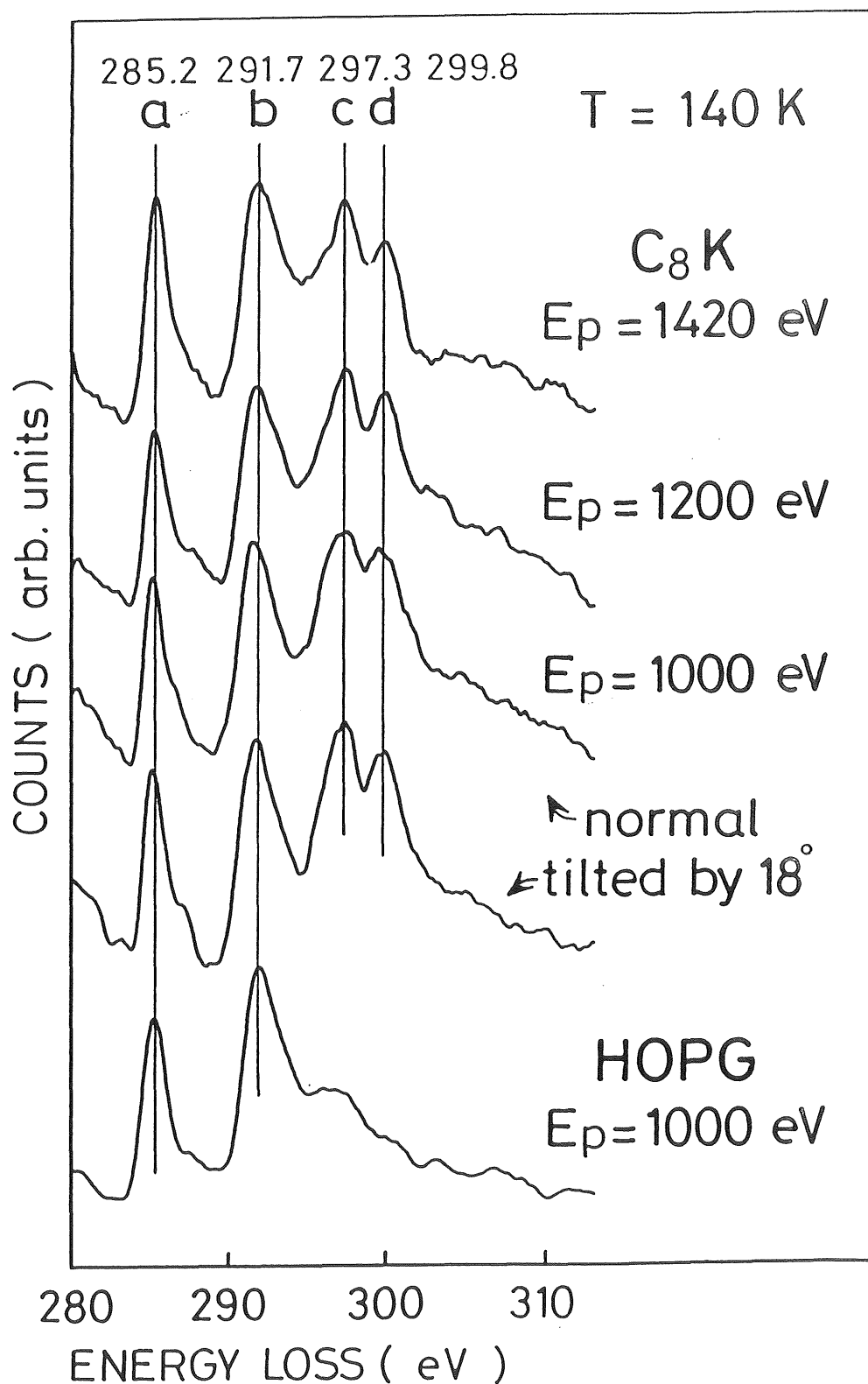
5-2-4 図 CsK の価電子励起領域の低速電子エネルギー損失スペクトルと高速電子線透過法によるエネルギー損失スペクトル^{53) 54)}

5. 3 C(1s) & K(2p) 内殻電子遷移領域のエネルギー損失スペクトル^{54)・55)}

第4章で示した様に、内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルは、始状態が鋭い準位を持っていれば、終状態である伝導帯の状態密度を反映する。この節では、C(1s) 内殻準位及び K(2p) 内殻準位を始状態とする内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルを精度よく測定し、その結果から、第1ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の1つ C₈K の3次元的なバンドについて議論する。特に Ritsko らが ONK バンドでは説明できないと主張しているエネルギー損失スペクトルが、ONK バンドでも充分解釈可能であることを明らかにする。

5-3-1 図に、C₈K の C(1s) 内殻準位及び K(2p) 内殻準位を始状態とする内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルの入射電子エネルギー依存性を示した。入射電子エネルギーを 1000 eV から 1420 eV まで変化させても、スペクトルの形は変化していない。このときの波数の変化は、式(4.16)から算出できる。入射電子エネルギーを 1000 eV から 1420 eV まで変化させたとき、エネルギー損失を 285 eV とし、波数は $2.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ から $2.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ まで変化している。また試料を約 18° 傾けると、入射電子エネルギー 1000 eV では、波数は 0 から $5.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ まで変化する。したがって、ここでは特定の波数領域だけが強調されたエネルギー損失スペクトルを観測しているのではないことが分かる。よって、ここで得られた内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルは、ダイヤモンドやグラファイトなどと同様、伝導帯の状態密度を観測しているものといえる。

*) この節の内容は文献 55) として既に公表されている。



5-3-1 図 C₈K の C(1s) & K(2p) 内殻電子励起領域の
低速電子エネルギー損失スペクトル

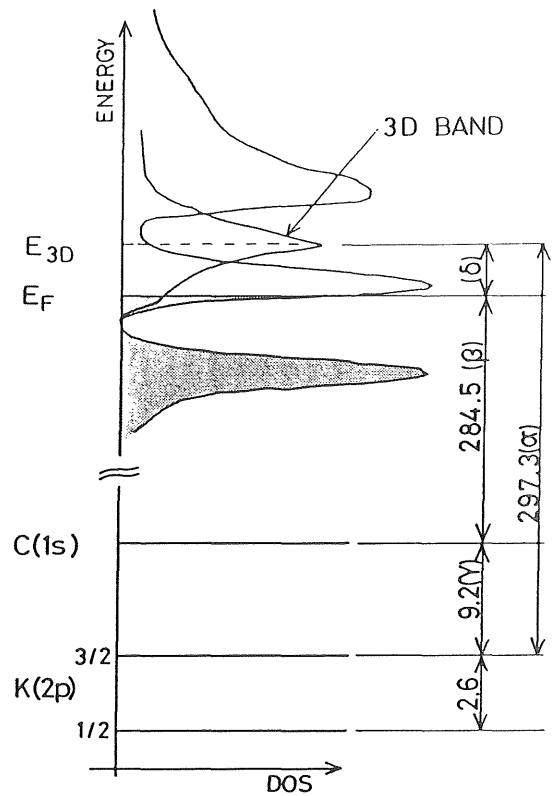
C(1s) 内殻準位及び K(2p) 内殻準位が近接したエネルギー位置であるため、5-3-1 図中のスペクトルには各々を始状態とするスペクトルが重なって観測されている。このスペクトル中には4つのピークが観測されている。

ピーク a、b とピーク c、d は、異なった入射電子エネルギー依存性を示している。前者は、図中一番下に示してあるグラフィットの π バンド及び σ バンドのピークのエネルギー位置と一致していることから、C(1s) 内殻準位から π バンド及び σ バンドへの遷移と同定した。カリウムの K(2p_{3/2}) 内殻準位及び K(2p_{1/2}) 内殻準位のエネルギーは、Ritsko & Brucker が得た XPS の実験⁴⁹⁾ から、フェルミ準位を基準として -294.2 eV、-296.8 eV と知られている。遷移を同定する際、スピン軌道相互作用による分裂巾が1つの指標となるが、もう1つの指標は、内殻電子励起がフェルミ準位と内殻準位のエネルギー差以上の所で起きるということである。ピーク c とピーク d のエネルギー差は、XPS で観測されたスピン軌道相互作用による分裂幅 2.6 eV とよく一致している。しかもピーク c 及び ピーク d のエネルギーは、K(2p) から伝導帯への遷移のエネルギー値として妥当である。これらのことから、ピーク c 及びピーク d は、K(2p_{1/2}) 内殻準位及び K(2p_{3/2}) 内殻準位から、主として K(4s) 準位から成る3次元的な伝導帯への遷移と同定した。

ピーク a、c、d のエネルギー位置から、主として K(4s) 準位からなる3次元的なバンドの状態密度の高いエネルギーの位置 E_{3D} が、フェルミ準位を基準にしてどこにあるかを算出することができる。算出の仕方は 5-3-2 図に示すとおりである。フェルミ準位の位置をピーク a の低エネルギー側の立ち上がりの中間にとると、エネルギー損失スペクトルから、C(1s) とフェルミ準位の差は 284.5 eV と求められる。フェルミ準位を基準にした C(1s) のエネルギー位置及び K(2p_{3/2})、K(2p_{1/2}) のエネルギー位置は XPS の実験結果から分かっている。

E_{3D} の求め方

- 1) LEELS より
 $K(4s) - K(2p_{3/2}) = 297.3 \text{ eV} (\alpha)$
 $E_F - C(1s) = 284.5 \text{ eV} (\beta)$
- 2) XPS より
 $C(1s) - K(2p_{3/2}) = 9.2 \text{ eV} (\gamma)$
- 3) 以上より $E_{3D} - E_F$ は
 $(\delta) = (\alpha) - (\beta) - (\gamma) = 3.6 \text{ eV}$



5-3-2 図 主として $K(4s)$ からなる3次元的なバンドエネルギー位置の求め方

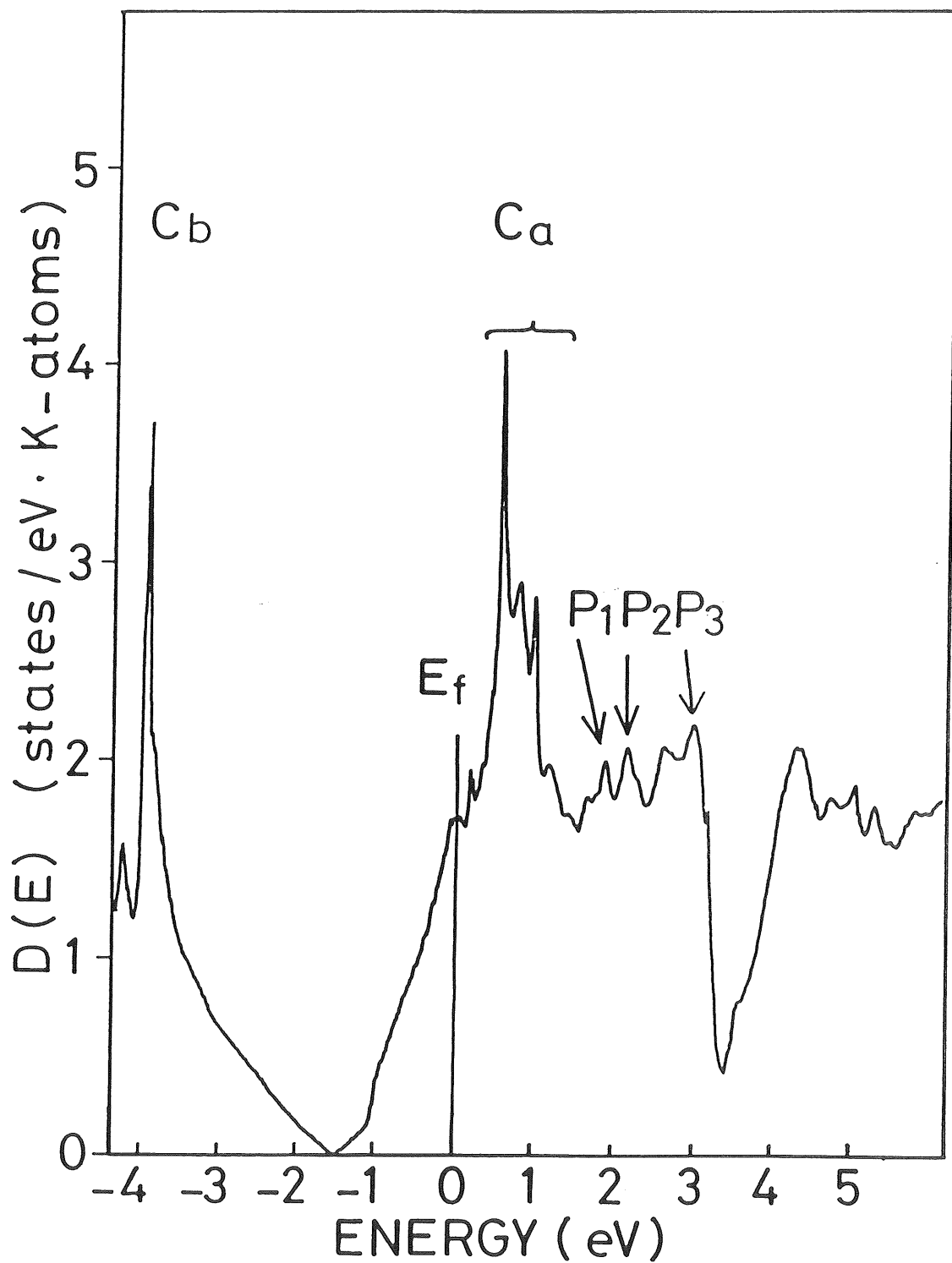
るので、3次元バンドの状態密度の高いところはフェルミ準位より上 3.6 eV の所にあることになる。このエネルギー位置の求め方も 5-3-2 図中に示した。

以下、ONK バンドによってこのエネルギー損失スペクトルを説明することの可否を議論する。まず、上述のように ONK バンドを基にして求められた主として $K(4s)$ からなる3次元的なエネルギーの位置が、バンドのどの状態への遷移であるのかを検討する。ONK バンドのフェルミ準位付近の状態密度を 5-3-3 図に示す。エネルギーはフェルミ準位を基準にとり、0 eV を境に低エネルギー側が占有状態、高エネルギー側が空状態になっている。図中 -4 eV 及び 0.6 eV にあるピーク C_b 及びピーク C_a は、グラファイトのブリルアンゾーンの対称点 M にある鞍点 (2次元グラファイトのファン・ホープ特異点に相当) に対応している。 $P_1 \sim P_3$ は、ブリルアンゾーン端付近にある伝導帯の3次元鞍点的な

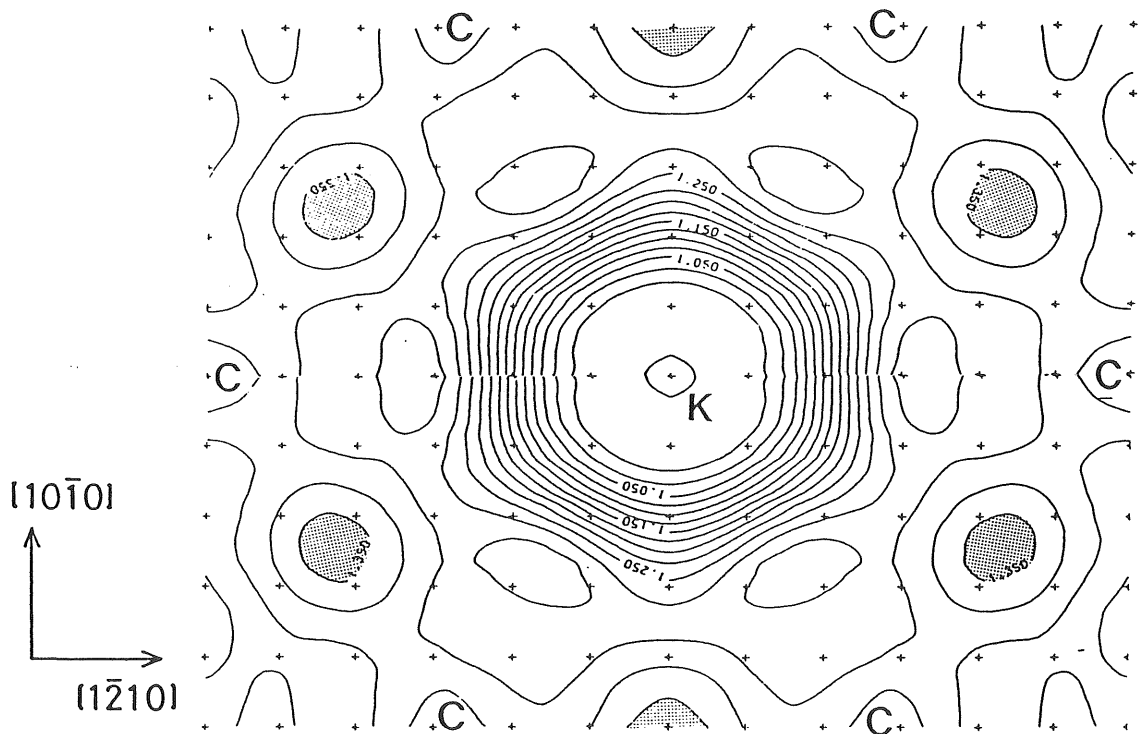
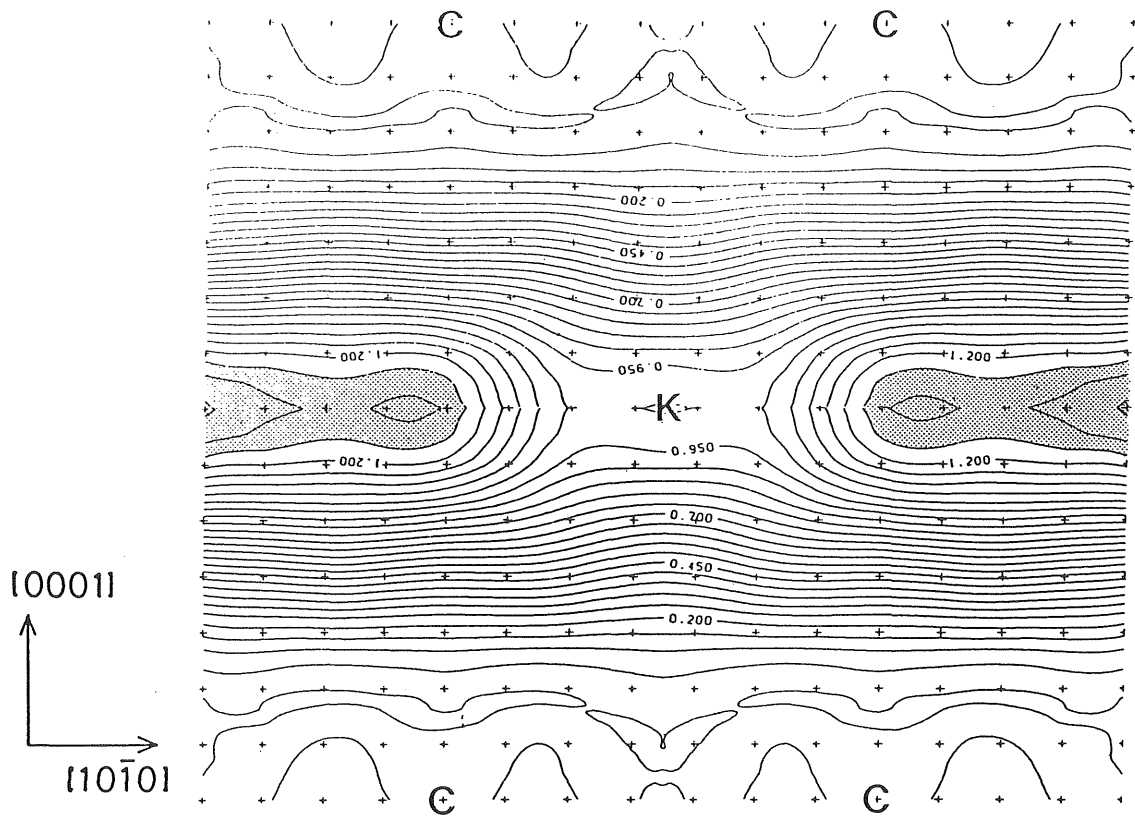
ファンホーブ特異点に対応している。

ONK バンドの 3 次元的なバンドの性格をみるために、 Γ 点に於ける満ちた準位 $|\Gamma_1^+\rangle$ の電荷密度分布を 5-3-4 図に示した^{56), 57)}。(a) 及び (b) は、 c 軸からみたカリウム層面内及び c 軸に沿った断面の電荷密度の空間分布を示している。面内の電荷密度分布は六回対称を示しており、電荷密度は最近接カリウム原子間で最も大きく、カリウム原子の位置で最も小さい。断面からみると更に明確で、電荷はカリウム層（挿入層）に存在してはいるが、最も大きくなっているのはカリウム原子間であることが分かる。3 次元的なバンドは、従来 $K(4s)$ 金属準位と呼ばれ、基のカリウムの s 準位の対称性を残した球対称と考えられていたが、計算された電荷密度から考えると、球対称の性格からは程遠く、むしろインターレイヤーバンドと呼ぶのにふさわしいバンドを形成しているといえる。従って Preil & Fischer による XPS の実験でフェルミ準位付近に金属的な状態が見いだされなかった事は、ONK バンドによって説明できる。

最も低いエネルギー準位をもつ $|\Gamma_1^+\rangle$ は、グラファイト的な性格を持っている。なぜなら電荷密度分布を示した $|\Gamma_1^+\rangle$ と $|\Gamma_1^-\rangle$ とは、それぞれ単位胞中の等しくないインターレイヤー状態の結合と反結合という関係にあるからである^{56), 57)}。波数を Γ 点からブリルアンゾーン端へ変化させると、二つのインターレイヤーバンドの性質は、グラファイト的な性格からグラファイトと $K(4s)$ 準位の混成状態へと変化する。なぜなら、ONK バンドにおいては、ブリルアンゾーン端ではインターレイヤーバンドと $K(4s)$ 準位のエネルギー差が小さくなっているからである。よって、空いたインターレイヤーバンド 1^- の状態に対して図 5-3-3 の P_1 、 P_2 、 P_3 が対応し、 P_1 から P_3 にいくに従って $K(4s)$ 準位の性格が増していくことが分かる。このことより、 $C(1s)$ & $K(2p)$ 内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルで観られたピーク c 及びピーク d は、 $K(2p_{3/2})$ 内殻準位及び $K(2p_{1/2})$ 内殻準位から P_3 への遷移と同定でき



5-3-3 図 フェルミ準位付近の ONK バンドの状態密度

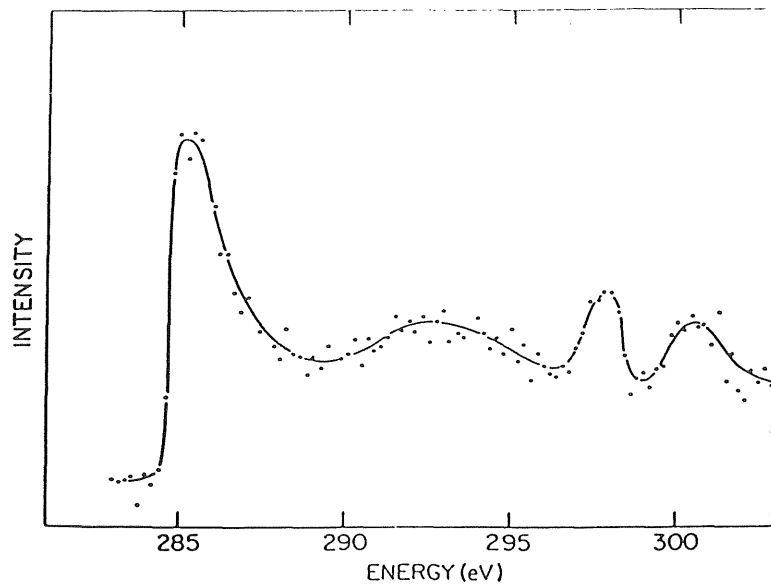


5-3-4 図 ONK バンドの $|1^+\rangle$ の電荷密度の空間分布

る。実験から求められた P_3 のエネルギー位置はフェルミ準位から測って 3.6 eV 上であり、ONK バンドから計算された状態密度からは、5-3-3 図中の P_3 のエネルギー位置がフェルミ準位から測って 3.0 eV 上にあると算出された。以上のように、実験値は理論から予測された 3 次元バンドのエネルギー位置とよく合っていることが確かめられた。

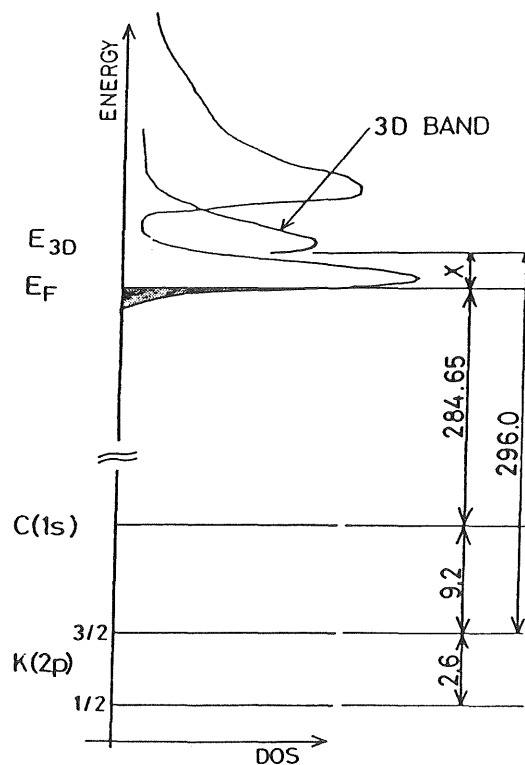
そこで次に、Ritsko と Brucker の議論のどこに問題があるかを検討する必要がある。Ritsko と Brucker の高速電子線透過によるエネルギー損失スペクトル⁴⁹⁾を 5-3-5 図に示す。本研究と概ねよく一致したスペクトルが得られている。彼らの議論では、遷移の際にはエキシトニックな効果が強く、吸収端が協調されるので、ピーク c の立ち上がりを用いて 3 次元的なバンドの底が決定できるとされている。そして 5-3-6 図に示すような計算によって 3 次元的なバンドの底をフェルミ準位から上 2.2 eV と求めている。しかし、5-3-5 図のピーク c の立ち上がりは鋭いものではなく、ブロードなピークとして観測されている。

エネルギー損失スペクトルの解析をする際、特に吸収端近傍では、励起子効果の有無が問題になる。Mele & Ritsko は、C(1s) 内殻準位から π バンドへの遷移のピーク a がエキシトニックな効果を大きく受けている事を指摘している。更に本研究では、第 4 章で示したグラファイトの C(1s) 内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルにおいて、 π バンドのみならず、 σ バンドでも励起子効果が無視できないことを指摘した。この効果は、遷移によって出来る C(1s) 内殻準位のホールと遷移に関わる電子が同じ領域に存在しているために生じるものである。それに対して K(2p) 内殻準位からインターレイヤーバンドへの遷移の場合、後述のように、励起子効果は非常に弱いものと考えられる。遷移に関わるインターレイヤーバンド中の電子は、カリウム原子とカリウム原子の間に存在し、K(2p) 内殻準位のホールはカリウム原子に存在する。電子とホー



5-3-5 図 Ritsko と Brucker が得た高速電子エネルギー損失スペクトル⁴⁹⁾

K(4s) バンドの底のエネルギー
 $= 296.0 - 284.65 - 9.2$
 $= 2.2 \text{ eV above } E_F$



5-3-6 図 Ritsko と Brucker の考察したバンドの考え方⁴⁹⁾

ルの距離が大きくなると励起子効果は急激に小さくなるため、この遷移においてはこの効果は無視できると考えられる。C₈K では、インターレイヤーバンドを含むため、この様な特徴的な遷移が起きる。

従って、ピーク c の立ち上がりを使った議論は危険であり、むしろピーク c のピーク位置を用いることが望ましいと考えられる。Ritsko と Brucker による高速電子線透過法では、エネルギー損失に関する波数が特定され、特定の遷移則に従うものが観測されている。それに対して本研究の様に CMA をエネルギー分析器として使う低速電子エネルギー損失分光法による方法では、角度に関しては積分型の測定をしているため、遷移則は破れていると考えられる。したがって、全体の状態密度を議論する際には、本研究で得た内殻励起エネルギー損失スペクトルの方が適切と言える。

以上述べてきたように、本研究のエネルギー損失スペクトルの結果が ONK バンドで説明できることが明らかになった。このことによって、ONK バンドに対する確証は益々強まってきたといえる。

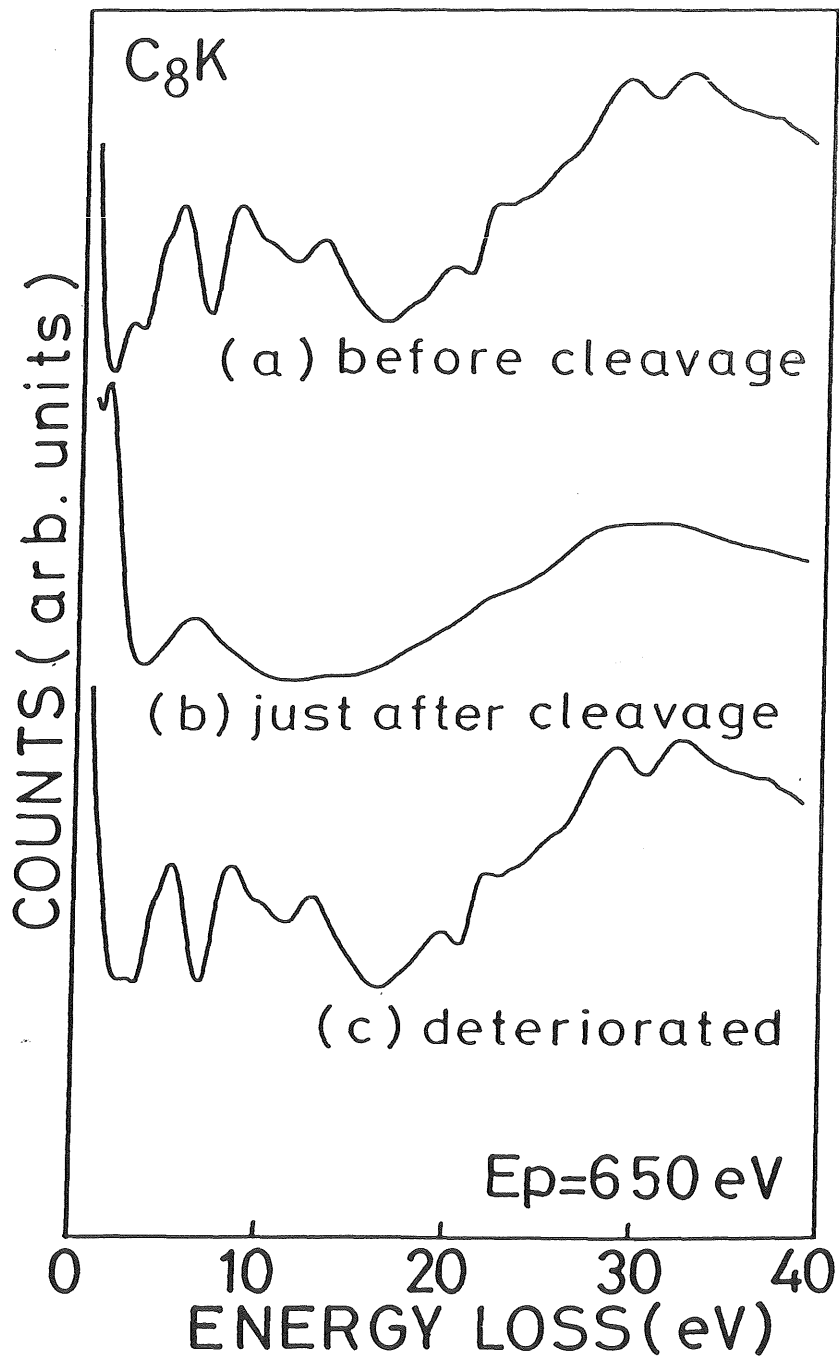
5. 4 表面活性^{52)58)*)}

5. 2で述べた様に CsK は、常温下では 2×10^{-8} Pa 程度の超高真空下でも異常な表面活性を示す。この節では、低速電子エネルギー損失分光法が表面に敏感である事を利用してこの CsK 表面の異常活性を詳細に検討した結果について述べる。

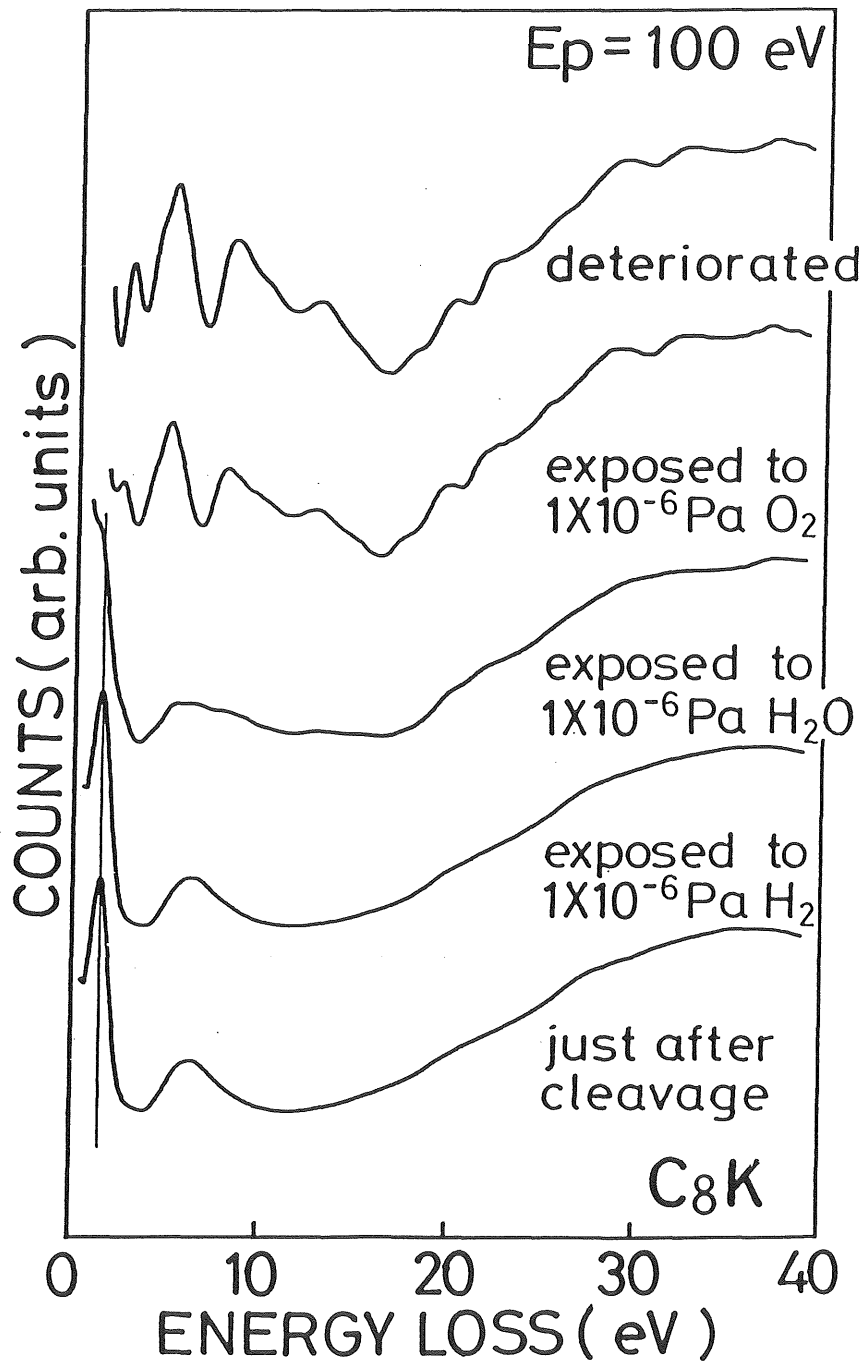
CsK 劈開清浄面を 2×10^{-8} Pa 程度の超高真空下に約 2 日放置した結果変化した表面と、主チャンバーへ移送する以前にグローブ・ボックス中で既に変化した CsK 表面とのエネルギー損失スペクトルを比較したのが 5-4-1 図である。変化後の CsK 表面のエネルギー損失スペクトルには、多くの鋭い構造が観測されている。今まで報告されているシリコン、ゲルマニウム等の多くの物質のエネルギー損失スペクトルでは、このように多くの鋭い構造は観測されず、プラズモンが主体の、滑らかなスペクトルとなっている。したがって、この鋭い構造は分子的な準位間の電子遷移に由来するものと考えられ、しかも、表面近傍に存在している分子種の濃度は固体の構成原子濃度と同程度と考えられる。また、この図からわかるように、表面が変化した経路と関係なく、同じ低速電子エネルギー損失スペクトルが得られており、いつも同じ分子種が生成されていると考えることができる。

5-4-2 図のスペクトルは、 2×10^{-8} Pa 程度の超高真空下に CsK 清浄表面を約 2 日放置した後、この表面のエネルギー損失スペクトルの入射電子エネルギーをみたものである。入射電子エネルギーを 100 eV から 1000 eV まで変化させることによって、分析深さは 3 Å から 10 Å まで変化する。

*) この節の内容の一部は文献 52、58 として既に公表されている。



5-4-1 図 変化経路の異なる CsK 表面のエネルギー損失スペクトル
 (a) グローブ・ボックス中で変化した CsK 表面 (b) CsK 清浄表面
 (c) 2×10^{-8} Pa の超高真空下で変化した CsK 表面



5-4-2 図 2×10^{-8} Pa の超高真空下で約2日間放置した C₈K 清浄表面のエネルギー損失スペクトルの入射電子エネルギー依存性

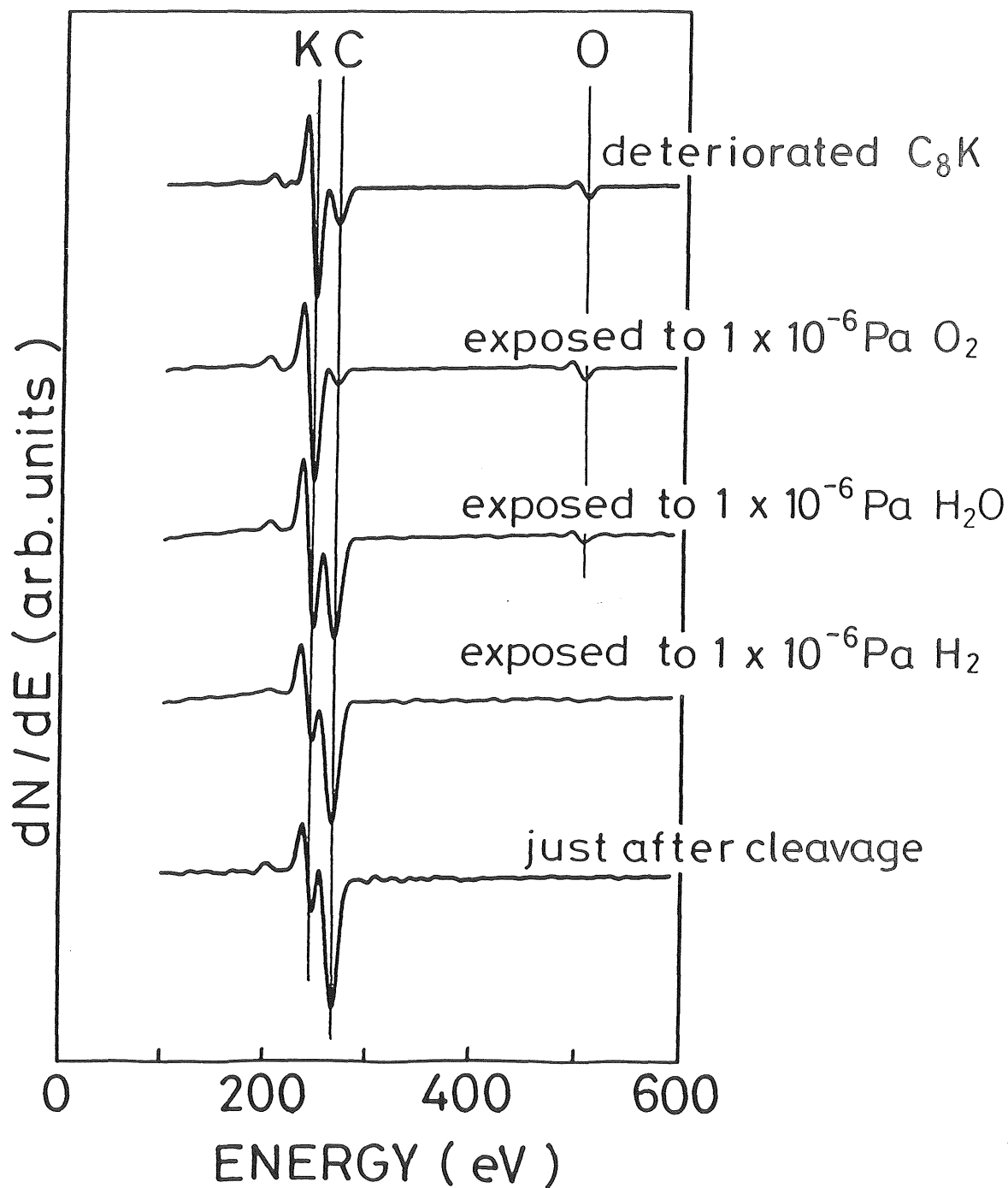
C₈K のグラファイト層とカリウム層の層間距離は 2.68 Å であるから、変化している部分は表面 1 層だけではとどまらず、約 3 層程度まで及んでいることが分かる。この事実から C₈K 表面は、表面に切れた結合手—ダングリングボンドが存在しているために表面が活性になっているシリコン等の半導体とは、著しく異なった機構であることが分かる。

表面近傍にできている分子種を特定するために以下のような実験を行なった。常温・超高真空下で劈開した C₈K 清浄表面を、 1×10^{-6} Pa の酸素、水及び水素に 10 分間暴露し、低速電子エネルギー損失スペクトル及びオージェ電子スペクトルをとった。いずれも、Variable Leak Valve(日電アネルバ製)を用いてガスを導入した。水蒸気には、ガラス容器に入れた純水の水蒸気(300 K で 3.6×10^3 Pa)を用いた。いずれのガスも、測定チャンバーに四重極質量分析器を取り付け、実際に導入されたガスの純度が高いかどうかをチェックしてある。アルカリ金属は常温・常圧下では水と激しく反応して水酸化化合物を生成することから、変化の原因を水蒸気と予想していたが、実験事実はこの予想に反するものとなった。

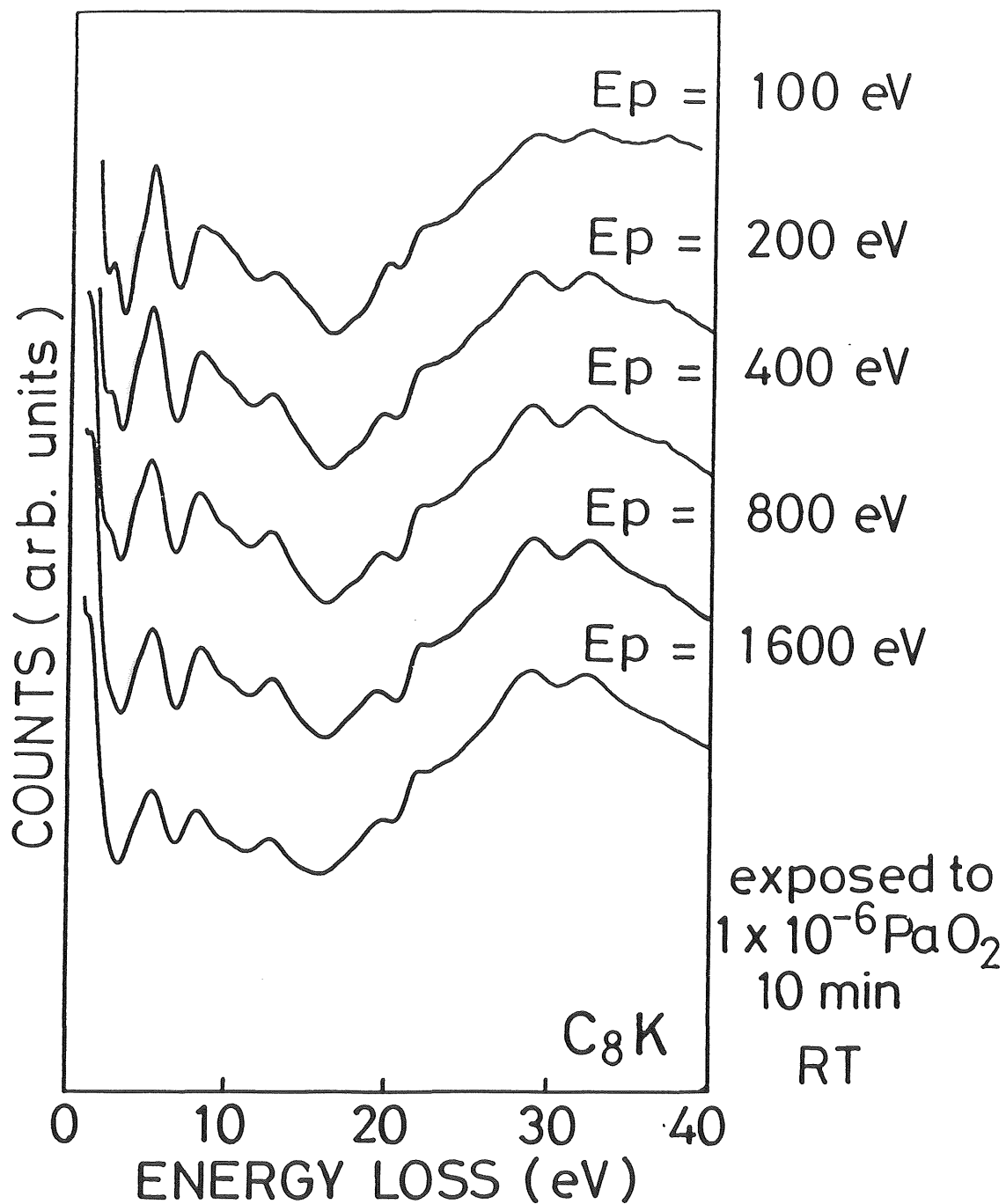
5-4-3 図に、暴露気体を変えた C₈K 表面の低速電子エネルギー損失スペクトルを示す。比較のため、C₈K 清浄表面と超高真空下に長期間放置した C₈K 表面のスペクトルも示した。超高真空下で変化した C₈K 表面のエネルギー損失スペクトルは、酸素に暴露した C₈K 清浄表面のエネルギー損失スペクトルと極めて良く一致している。他方、水蒸気及び水素に暴露した C₈K 清浄表面にはそれほど顕著な変化は認められない。

同時に得たオージェ電子スペクトルを 5-4-4 図に示す。酸素に暴露した C₈K 清浄表面のオージェ電子スペクトルは、次の 3 点から、超高真空下で変化した C₈K のオージェ電子スペクトルと極めて良く一致していると結論づけられる。

1) カリウムの信号が鋭くなっており、メインピークの低エネルギー側に肩が



5-4-3 図 暴露気体を変えた CsK 表面のエネルギー損失スペクトル
 (上から) 2×10^{-8} Pa の超高真空下で変化した CsK 表面、
 1×10^{-6} Pa の酸素、水及び水素に 10 分間暴露した CsK 表面
 CsK 清浄表面の低速電子エネルギー損失スペクトル



5-4-4 図 暴露気体を変えた CsK 表面のオージェ電子スペクトル
 (上から) 2×10^{-8} Pa の超高真空下で変化した CsK 表面、
 1×10^{-6} Pa の酸素、水及び水素に 10 分間暴露した CsK 表面
 CsK 清浄表面の低速電子エネルギー損失スペクトル

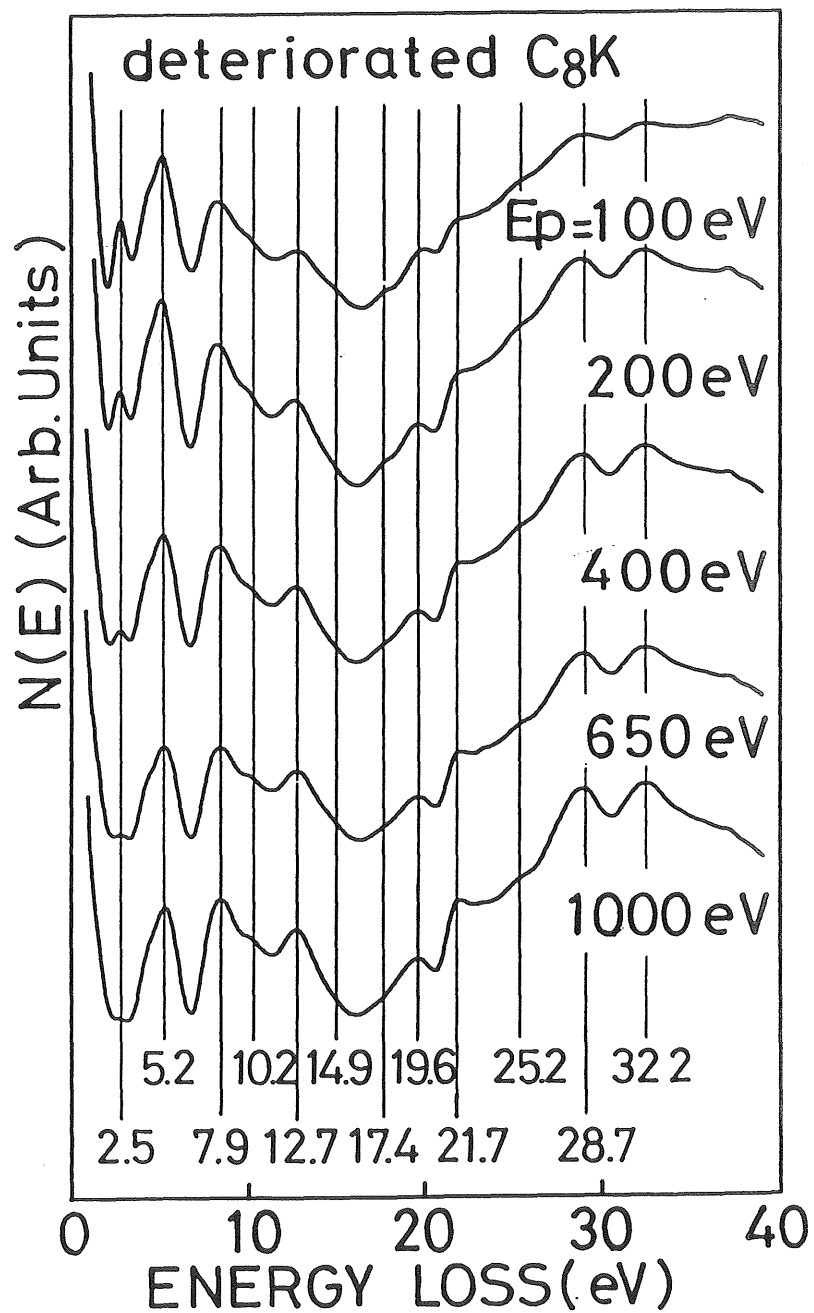
出来ている 2) 炭素の信号が良く似ており、カリウム対炭素信号比 (K/C) がよく一致している 3) 酸素の信号の形が良く一致している。一方、水蒸気及び水素に暴露した C₈K 清浄表面のオージェ電子スペクトルには、顕著な変化は認められなかった。

以上の結果から、変化の原因は酸素であり、変化した C₈K 表面の表面近傍にできている分子種は K₂O 又はこれに類するもの (K_xO) と考えられる。この結果は KOH が生成されているのではないかという当初の予想と異なっており、グラファイト層間化合物中には、常温・常圧とは違った環境が実現していたということが考えられる。

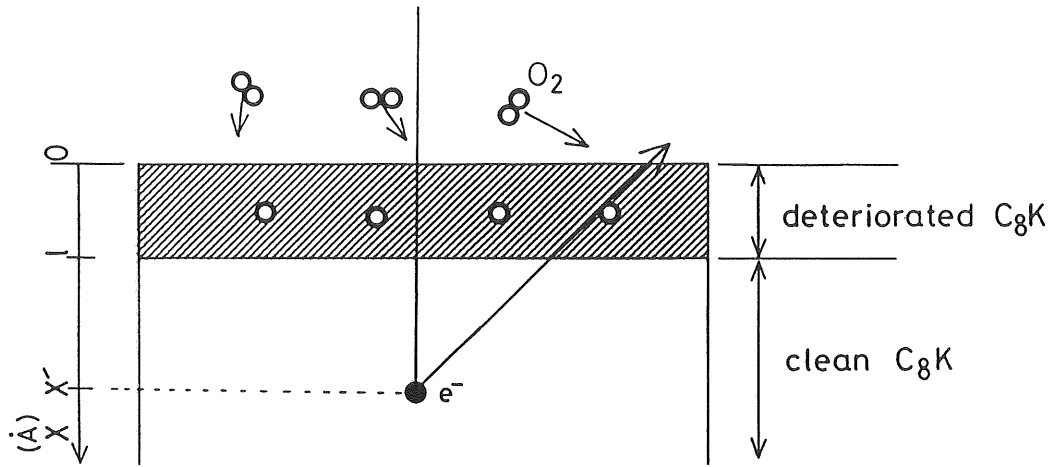
C₈K が選択的に酸素に対して活性である事が明らかになったので、さらにこの酸素に対する C₈K 表面の活性度を調べるため、以下の実験を行った。すなわち、 1×10^{-6} の酸素に劈開直後の C₈K 清浄表面を暴露し、その変化した部分の厚みを求めた。5-4-5 図は、入射電子エネルギーを 100 eV から 1600 eV まで変化させる事によって、分析深さを 2 Å から 12 Å まで変化させたエネルギー損失スペクトルを示している。このエネルギー損失スペクトルから、この C₈K 表面ではおよそ 11 Å 程度まで変化が及んでいる事が分かる。しかし、入射電子エネルギーが 400 eV 以上のエネルギー損失スペクトルでは、損失エネルギー 1.58 eV の位置にピークが観測されている。このピークは C₈K 清浄表面の自由電子プラズモンと同定した。そして、このピークの強度を用いて、変化した部分を以下のように定量的に算定した。

まず、変化後の C₈K 表面を、表面から l Å まで変化した部分があり、それより深い部分は清浄な C₈K が存在するとした 2 層モデルで考える。この概念図は 5-4-6 図に示した。深さ x_0 のところから出てくる信号 I に関しては、平均自由行程 λ を用いて、次の関係が成立する。

$$dI \propto \exp(-x/\lambda) \cdot dx, \quad x = x_0(1/\cos\alpha + 1/\cos\beta)$$



5-4-5 図 1×10^{-6} の酸素に2日間暴露した C₈K 表面のエネルギー損失スペクトルの入射電子エネルギー依存性



5-4-6 図 変化した厚みを求めるため仮定した2層モデル

但し、 α 、 β は試料の法線に対する電子の入射角及び散乱角で、本研究においては、 $\alpha = 0$ 、 $\beta = 42.1^\circ$ である。よって、変化した部分からの信号 I_D とその奥にある清浄な部分からの信号 I_C の比は以下のように書ける。

$$I_D : I_C = \int_0^l \exp(-2.35 \cdot x_0 / \lambda) dx : \int_l^\infty \exp(-2.35 \cdot x_0 / \lambda) dx$$

$$= 1 - \exp(-2.35 \cdot l / \lambda) : \exp(-2.35 \cdot l / \lambda) \dots (5.1)$$

$I_D : I_C$ は 5-4-4 図のスペクトルから評価できる。まず、入射電子エネルギー 800 eV のスペクトルを、ピーク a の強度を頼りに、清浄なスペクトルと変化した CsK のスペクトルとに分離する。この相対比を弾性散乱のピークで規格化して求めた比は、 $I_D : I_C = 1.00 : 0.55$ となった。これを式 (5.1) に代入して l を求める。 λ はエネルギーが 1600 eV で 25 Å である。

$$l = - \lambda \cdot \ln(0.52) / 2.35 = -25 \cdot (-0.66) / 2.35 = 7.00 \text{ (Å)}$$

グラファイト層とカリウム層との層間距離は 2.68 Å であることから、変化した部分の厚さは約3層と求まった。次に CsK 表面が如何に活性であるかを数値的に評価する。すなわち、変化した厚みから、CsK 表面に衝突した酸素分子が捕獲されている割合（平均付着係数）を計算することができる。まず、CsK 表面に衝突する酸素分子の数は、以下の式で表される。

$$\Gamma = n \cdot v / 4 \dots (5.2)$$

但し、 n は平均密度で、圧力が 1×10^{-8} Pa、1 気圧・0° C の時、22.4 ℓ 中に 6.0×10^{23} 個含まれている事実を用いて算出する。

$$n = \frac{6.0 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^3} \times \frac{1.0 \times 10^{-6} \text{ (Pa)}}{1.0 \times 10^5 \text{ (Pa)}} = 2.67 \times 10^9 \text{ (個/cm}^3\text{)} \dots (5.3)$$

また、平均速度は常温(300 K)の時、以下のように算出できる。

$$v = \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-16} \text{ (erg/K)} \times 300 \text{ (K)}}{2 \times 3.14 \times 32 / 6.02 \times 10^{23}}} = 4.46 \times 10^4 \text{ cm/sec} \dots (5.4)$$

以上から、単位時間・単位面積当り $\Gamma = 3.23 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ となり、暴露時間が 10 min では、衝突する回数は $600 \times \Gamma = 1.94 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ と求められる。

次に1層当りに含まれる活性中心—K 原子の密度 S を求める。K 原子はグラファイト単位胞4つに対して1つ存在し、ある層が挿入層であるかグラファイト層であるかはそれぞれ 1/2 の確率であるから、この活性中心は、格子定数 $a = 2.46(\text{Å})$ を用いて以下のように計算できる。

単位胞の面積 $3 \cdot a^2 / (2 \cdot 3^{1/2})$ から、

$$S = \frac{1}{4 \times 3 \cdot a^2 / (2 \cdot 3^{1/2})} \times \frac{1}{2} = 2.39 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \dots (5.5)$$

と求められる。変化の結果 K_2O が生成されていると仮定すると、以下の関係から付着係数 α_{CsK} が求められる。

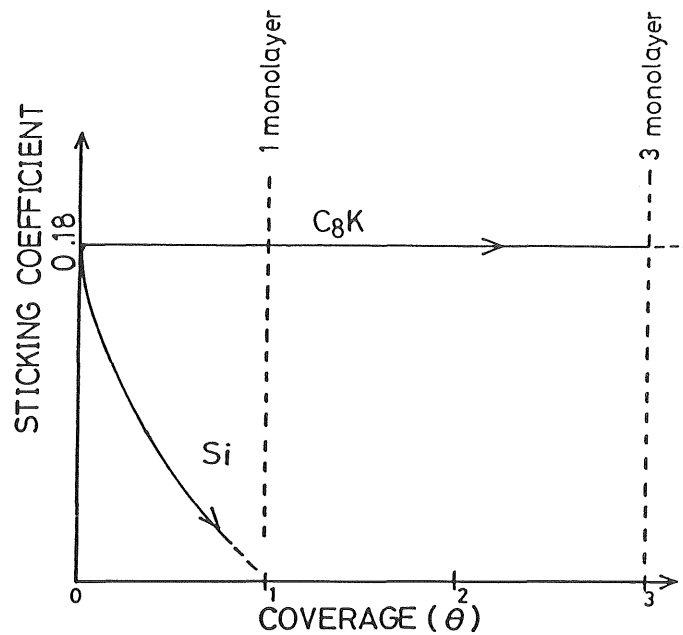
$$2 \times \Gamma \times \alpha_{CsK} = S \times 3 \dots (5.6)$$

ここで左辺の 2 は酸素分子の原子数、右辺の 3 は変化した層数である。よって、

$$\alpha_{CsK} = 0.18$$

と求まる。活性な表面の代表例として、ダングリングボンドによって活性となっている Si(111) と比較してみると、最も活性な吸着開始直後で Si(111) の付着係数は 0.15、0.18 という数字が、それぞれ Carsella ら⁵⁹⁾、Schrier ら⁶⁰⁾ によって報告されている。5-4-7 図は、吸着の様子を概念的に示しめしたものであるが、CsK 清浄表面は、ダングリングボンドを持った半導体表面に匹敵する程活性でありながら、第 1 層が吸着種によって覆われると飽和する半導体表面に対して、変化が第 1 層にとどまらずに内部まで変化し、活性度が落ちないという点で著しく異なっている。

以上の事から CsK が活性を保っている機構として、次の様な拡散モデルが考えられる。まず表面で酸素が捕獲され、第一層に存在する酸素が多くなると、更に下のまだ活性な層がこの酸素を捕獲する。これを次々に繰り返すと、変化は次々と内部に進行し、常に活性な面が現れている事になる。そのため、CsK では活性中心が内部にまで存在していることになり、変化が表面 1 層でとどまらず、奥深くまで進行していく。CsK は、ダングリングボンドのために活性となっているシリコンなどとは異なった機構で活性な、新しいタイプの表面活性



5-4-7 図 C₈K と Si の吸着の違いの概念図

と言える。

このような拡散モデルを適用するには、酸素が各層間を行き来することが可能かどうかを検討されなければならない。本研究では、以下の2つの理由から可能であると考えている。

- 1) 実験で用いた C₈K は単結晶ではなく HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) と呼ばれる多結晶を用いて合成されたものである。そのため欠陥が多く存在し、酸素の移動は可能である。
- 2) 母結晶として単結晶を用いた場合でも、グラファイト層間化合物の本質的な問題として、C₈K が合成される際にはカリウム原子が様々な方向から面間に挿入され、各々の方向から独立に合成が進行する。この時、グラファイトの層間秩序と C₈K の層間秩序が異なっているために欠陥が生成されると考えられる。

低速電子エネルギー損失スペクトルによって、酸素吸着機構の詳細が明らかになったが、酸素雰囲気下における C₈K 表面のオージェ電子分光スペクトルの微細構造にも明確な変化が観測された。5-4-8 図に暴露時間を変数とする 1×

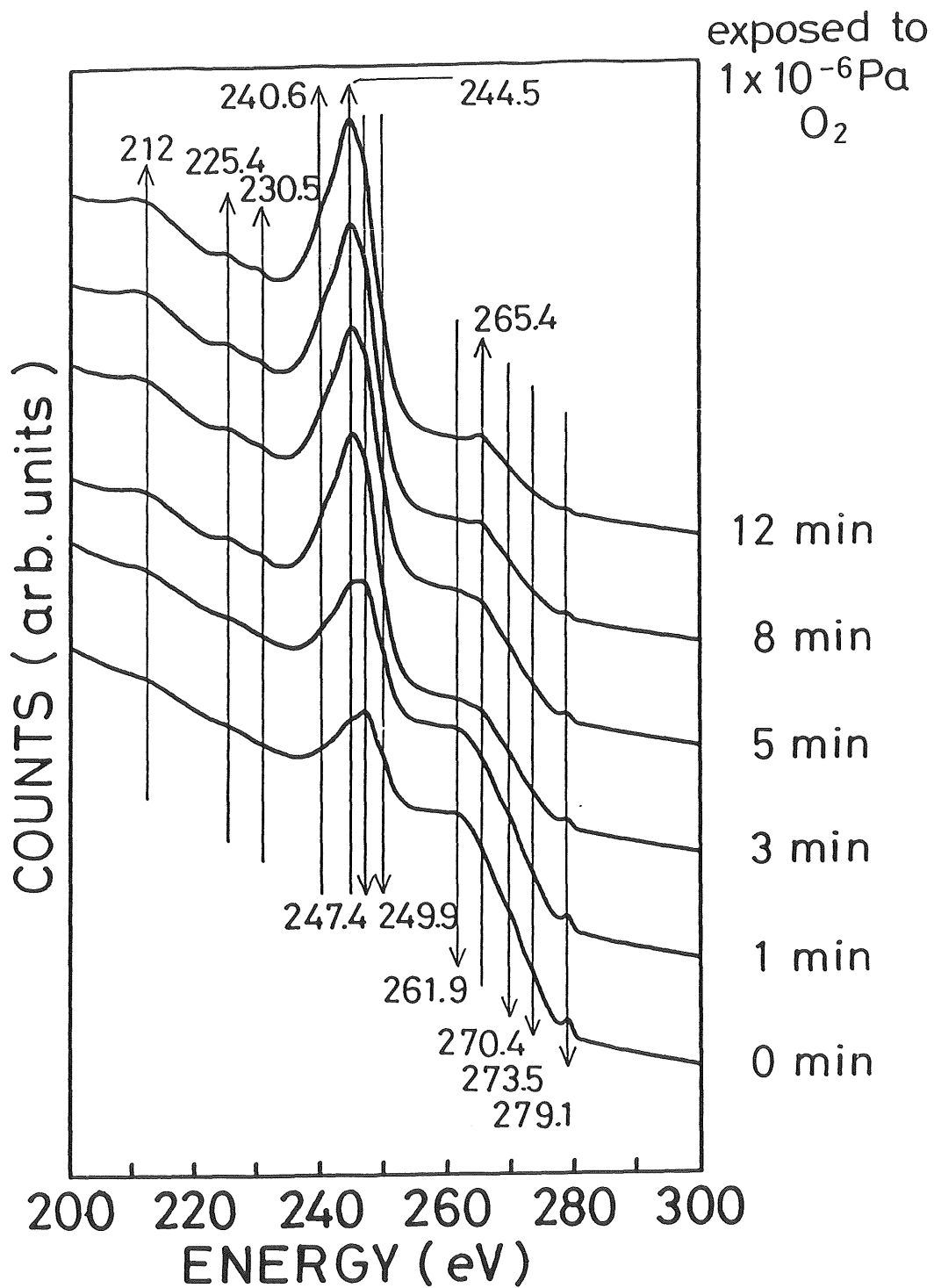
10^{-6} Pa の酸素雰囲気下でのオージェ電子スペクトルの変化を示す。このオージェ電子スペクトルは、微細構造がよくわかるように、CMA を減速モードにして測定された。このような測定法には2つのメリットがある。1つは、測定が分析エネルギーと、内円筒と外円筒間にかけてある電圧の比例定数 1.7 の不確かさに無関係となるので、エネルギーが正確に測定できることである。もう1つは、エネルギーによらず分解能が一定になることで、一般的な測定法では急峻なピークとして観測される傾斜が緩やかになり、微細構造の観測が容易になることである。5-4-9 図は 5-4-8 図の1次微分である。各図中には、酸素に対する暴露時間に対応して出現するピーク及び消滅するピークが矢印で示してある。その変化は明瞭であるが、現在のところこのデータに対する明確な解釈はできていない。

常温下では異常な表面活性を示した C₈K も、200 K 以下では著しく活性度が落ちることが Preil らによって報告されている⁶¹⁾。そこで、常温での吸着実験に加えて、140 K の低温でも同様の実験を試みた。その結果、常温で起きている吸着機構とは異なった吸着機構が明らかになった。

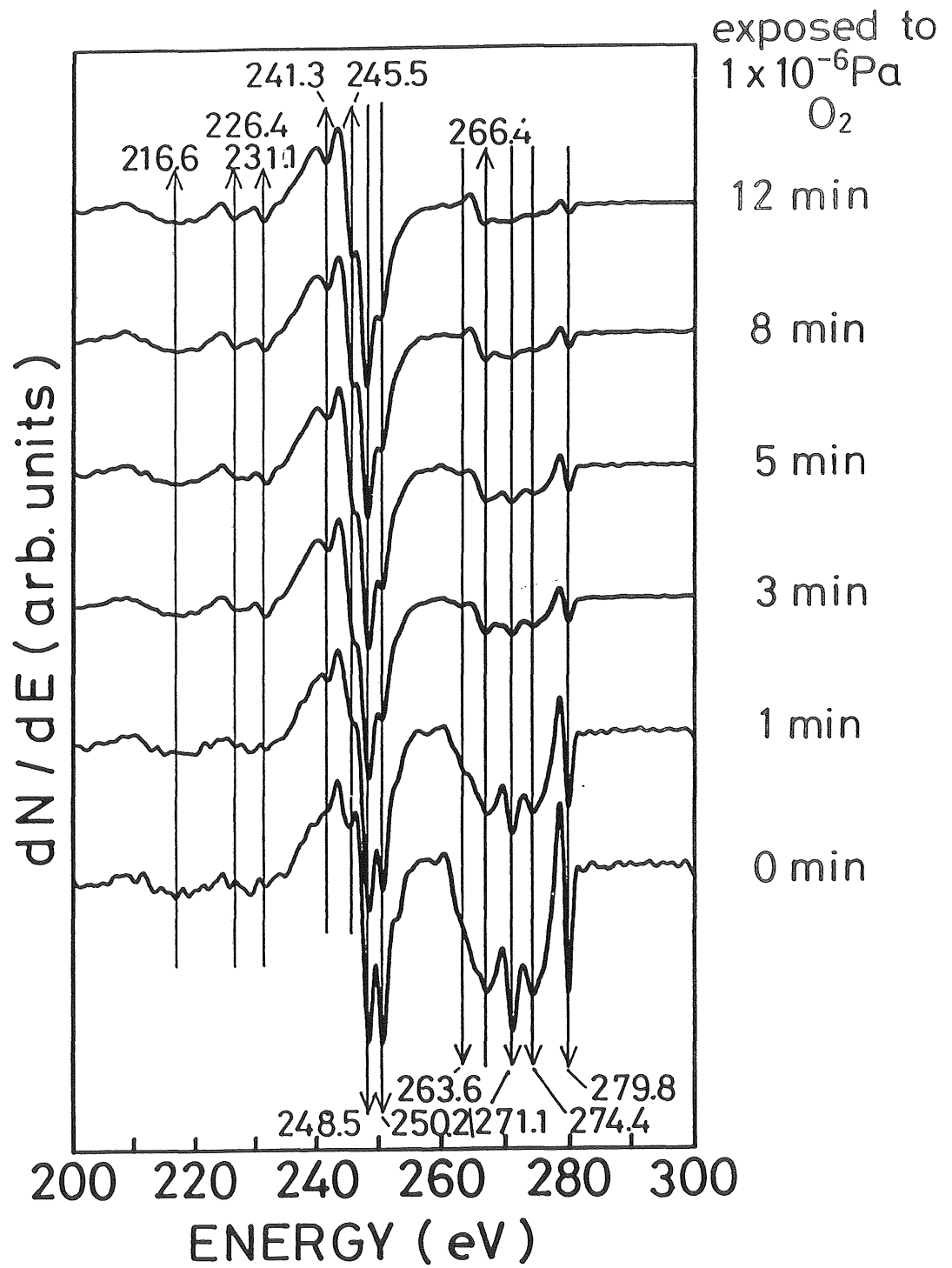
140 K の温度環境で、C₈K 劈開清浄面を 1×10^{-6} Pa、 1×10^{-5} Pa 及び 1×10^{-4} Pa の酸素に 10 分間暴露し、各表面の低速電子エネルギー損失スペクトル及びオージェ電子スペクトルを得た。5-4-10 図にこのオージェ電子スペクトルを示す。図から、 1×10^{-4} Pa まで酸素の圧力を上げててもオージェ電子スペクトルの酸素の信号は大きくなり、140 K では C₈K 清浄表面は不活性で、 1×10^{-6} Pa の酸素に暴露した時点で、酸素の吸着量は既に飽和に達していると考えられる。しかも常温下の場合と異なり、カリウム及び炭素の信号には顕著な変化が見られなかった。この事は、化学結合の状態が変化していないことを示唆している。

化学結合状態が変化しているかどうかは、低速電子エネルギー損失スペクトルによってさらに明確に知ることができる。5-4-11 図に、同時に得た低速電子エネルギー損失スペクトルを示す。この図から、 1×10^{-4} Pa まで酸素の暴露量を上げても、エネルギー損失スペクトルが殆ど変化していないことがわかる。この事から、吸着によって C₈K 表面近傍の電子構造は変化していないことが明らかになった。

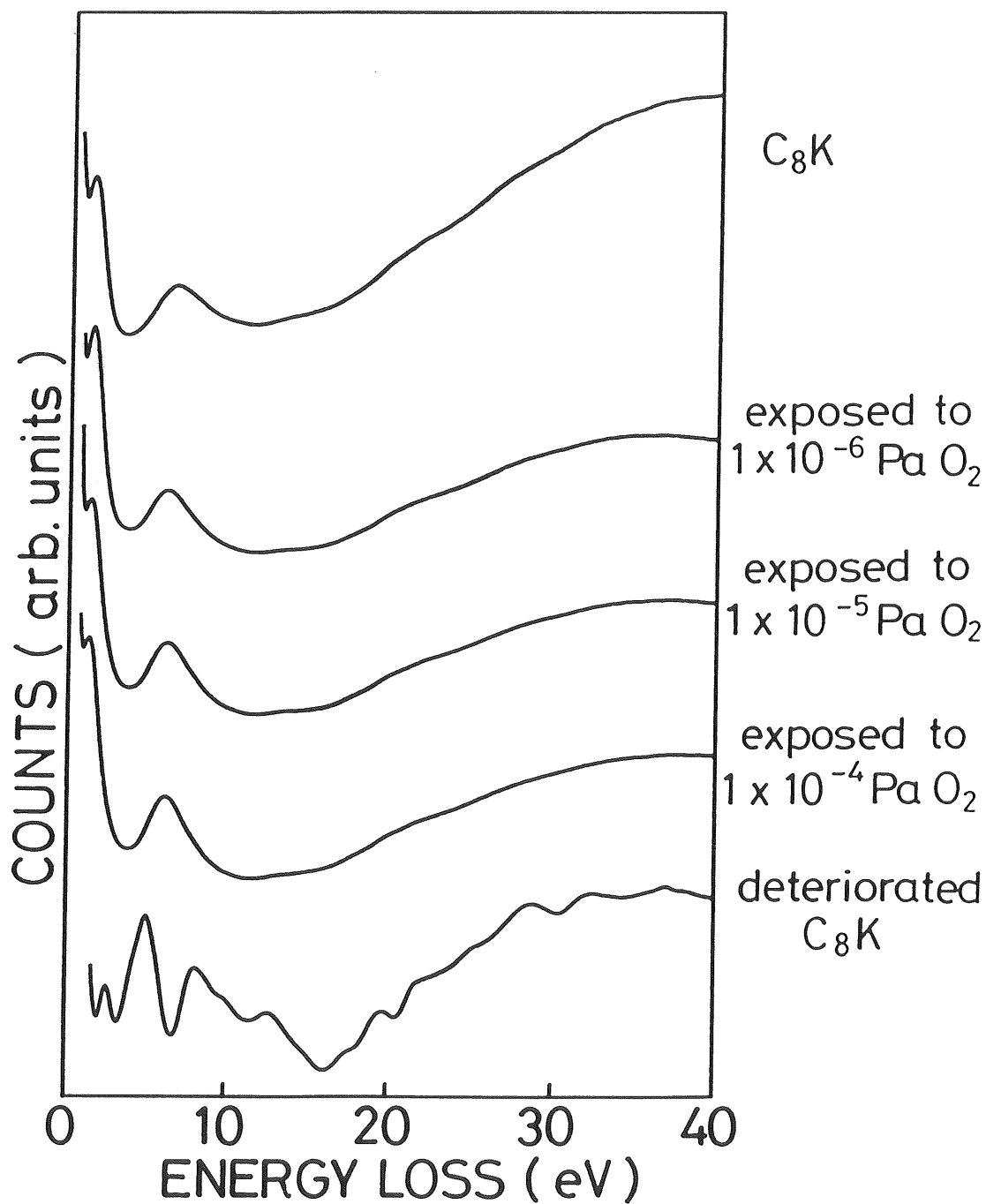
オージェ電子スペクトルから、酸素の吸着量が飽和していることが分かり、低速電子エネルギー損失スペクトルから、化学結合の状態が変化していない事が分かった。このことから、140 K の低温下では、表面 1 層だけを酸素が覆った時点で吸着は完結し、常温下で観測されたような化学反応は起こらず、物理吸着が支配的であるという結論が導かれる。このことは、常温下では化学吸着が支配的であったことと、好対照を示している。



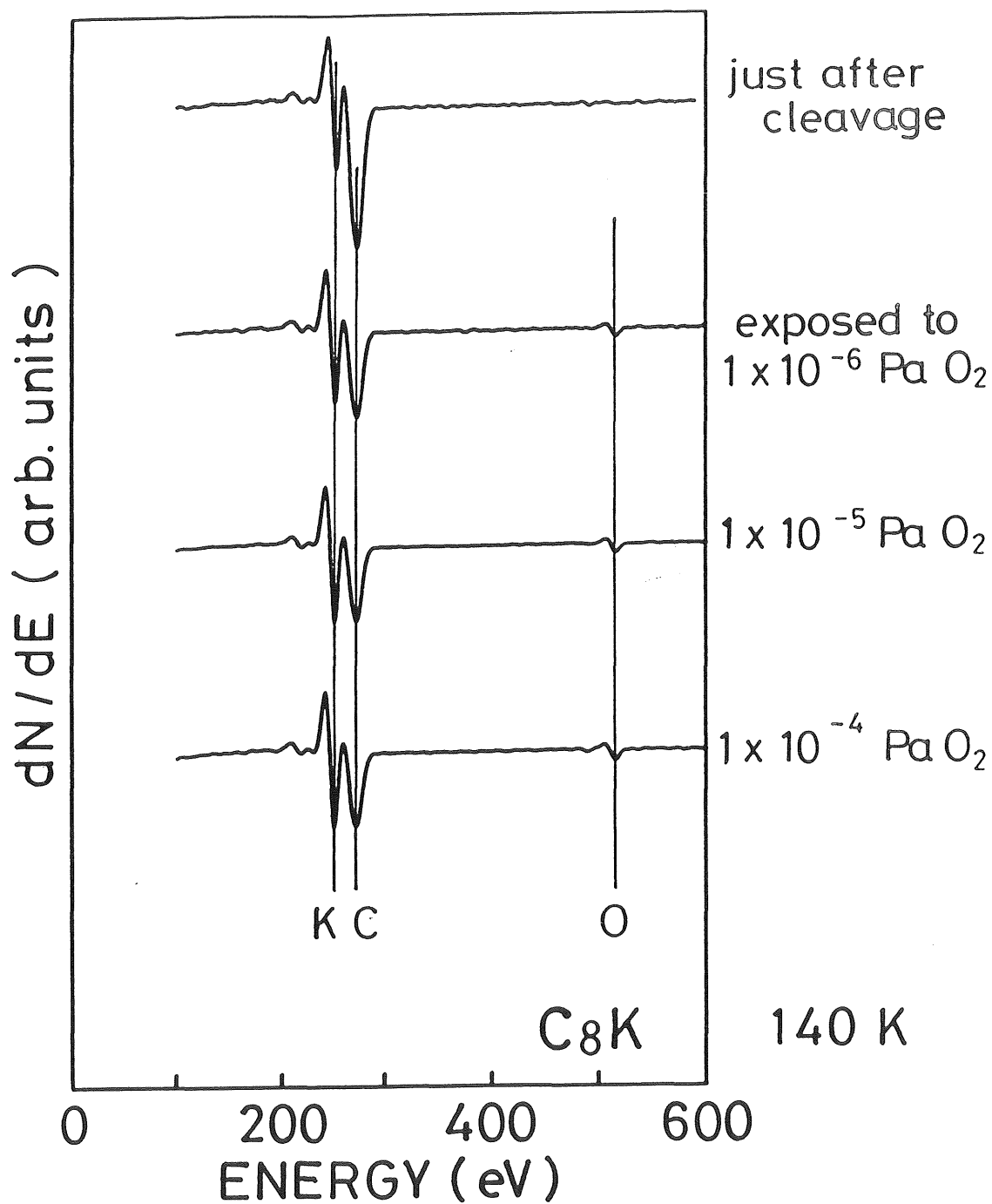
5-4-8 図 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 酸素に対する暴露時間を変えた C_{8}K 表面のオージェ電子スペクトル



5-4-9 図 5-4-8 図の1次微分スペクトル



5-4-10 図 140 K に於ける 1×10^{-6} Pa、 1×10^{-5} Pa 及び 1×10^{-4} Pa の酸素に暴露した C_8K 表面のオージェ電子スペクトル



5-4-11 図 140 K に於ける 1×10^{-6} Pa、 1×10^{-5} Pa 及び 1×10^{-4} Pa の酸素に暴露した C₈K 表面のエネルギー損失スペクトル

第6章 アルカリ金属吸着系 グラファイトの電子分光

6. 1 グラファイト表面上のアルカリ金属吸着層

グラファイトは、面に垂直な方向(C軸)の結合が弱いため、常温では他の原子・分子を吸着し、2次元格子を得ることは困難である。しかし、低温下では、グラファイトのC軸方向の弱い結合力も原子・分子の持つ熱エネルギーに打ち勝つ事が可能となる。この時、吸着原子・分子は表面の周期的なポテンシャルの低い位置に納まるが、下地の表面結晶構造を反映するかどうかは吸着原子・分子間の相互作用によって決まる。概ね、吸着量が低い時にはランダムな吸着サイトに吸着子が納まるので、2次元気体または2次元液体と呼べるものが形成される。さらに吸着量をあげていくと下地の周期的なポテンシャルの低い位置に規則的に落ち込み、下地の2次元結晶構造を反映した整合層が形成されるようになる。これは2次元固体と呼べるものである。さらに吸着量を増すと、吸着子相互の反発力が吸着子と下地との相互作用に打ち勝ち、再び不整合相ないしは2次元液体を形成する場合もある。従って、観測される吸着原子・分子の相図は、吸着量及び温度に依存する吸着子と下地との相互作用及び吸着子同士の相互作用の競合によって、決められている。実際には、液体ヘリウムや液体窒素によってグラファイト基板の温度を下げ、希ガス、酸素などの2次元格子を得ることができる⁶⁾。上述の相転移像は、物理吸着系のみならず化学吸着系にも適用できる。最近、Ignatiev らがカリウム及びセシウムの化学吸着層においても、100 K 程度の低温下で2次元整合格子を観測している^{62) 63)}。

グラファイト上に種々の原子・分子を吸着させた際、吸着子とグラファイト基板表面層との間に、電荷の移動を含めた相互作用が生じると考えられる。こ

の相互作用が電子構造に及ぼす影響は、重要な意味を持つにもかかわらず、これまで十分に検討されていない。そこで、本研究ではアルカリ金属吸着系グラファイトを取り上げ、前章で検討した同じアルカリ金属—グラファイト系であるアルカリ金属グラファイト層間化合物との電子構造からみた相違点を、特に電荷移動に着目して検討した。以下、実験及び得られた結果について述べる。

6. 2 アルカリ金属吸着層の被覆率及び構造

超高真空下で温度 110 K において、グラファイト単結晶にセシウムあるいはカリウムを吸着させ、この吸着表面に低速電子エネルギー損失分光法、オージェ電子分光法及び低速電子回折を適用し、電子構造、元素分析及び表面構造の系統的な測定を行なった。セシウム及びカリウムに関して実験を行なったが、実際に整合層が得られたのはセシウムのみであった。したがって、以下セシウム吸着系グラファイトについて述べる。

この実験では、グラファイト基板の温度制御が1つの鍵となるが、第3章で詳説した冷却機構及び電子銃加熱法を組合せて制御を行なった。グラファイト基板の表面清浄化は、電子銃加熱法によって約 1000° C に加熱して行なった。試料温度は、パイロ・メータ (CHINO model IR-HS1) によって測定した。低速電子回折及びオージェ電子スペクトルによって清浄な表面であることを確認した。

グラファイト基板には Kish Graphite を用いた。表面のステップ密度が少ない単結晶表面の場合、低速電子回折によって3回対称の回折パターンが見られることが報告されている⁶⁴⁾。回折パターンから清浄な単結晶表面であることを確認した後、グラファイト基板の温度を110 Kまで冷却し、セシウムを吸着させた。アルカリ金属蒸発源は SAES getters 社の Alkali Metal Dispensers を用いた。蒸着時の、蒸発源とグラファイト表面との距離は約 10 mm とした。

セシウム蒸発源は、直接電流を流して通電加熱することによって温度を制御し、温度の関数として解離する速度が変わることを利用している。そのため、温度を一定にしてから蒸発源として用いるのが普通だが、ここでは一定時間だけ一定電流を流すことを繰り返して蒸発時間を制御した。後に示す 6-2-1 図中の横軸の蒸発時間 n 分は、正確に言えば、一定蒸発時間 1 分を n 回繰り返した延べ時間である。一定量だけ蒸発していることは、この実験を 3 回繰り返して、その再現性をみることによって確かめられた。

まず、オージェ電子スペクトルの信号から実際のセシウム吸着量を実験的に決定できるようにした。図 6-2-1 は、吸着時間に対するオージェ電子スペクトルの炭素(269 eV)並びにセシウム(567 eV)信号強度を調べたものである。更に、6-2-1 図を基に求めた、セシウム対炭素信号比 I_{Cs}/I_C を 6-2-2 図に示す。図からわかるように、 I_{Cs}/I_C は蒸着時間と共に増加することがわかる。蒸着時間とセシウム吸着量の間には比例関係があるので、横軸(蒸着時間)をセシウム吸着量に換算できれば、6-2-2 図は較正曲線として用いることが可能となる。実際にはセシウム吸着量は、以下の議論で決定される吸着率を用いる。

次に、吸着量に対する吸着層の構造の変化、すなわち温度 110 K における相図を決定するために、オージェ電子スペクトルと低速電子回折を組み合わせた実験を行なった。すなわち、吸着量を漸次増やしていったときの、オージェ電子スペクトルのセシウム対炭素信号比 I_{Cs}/I_C と LEED パターンの関係を調べた。観測された LEED パターン中には 2×2 パターンが含まれている。このパターンから吸着率 θ を決定した。吸着率は、下地のグラファイト 1 層に対する吸着原子の数の比で定義される。グラファイトの単位胞には 2 個の炭素原子が含まれており、観測された 2×2 パターンから吸着原子(セシウム原子)はグラファイトの 2 倍の周期を持っていることがわかるので、8 個の炭素原子に対してセシウム原子 1 個が対応していることになる。この時 $\theta = 0.125$ とな

る。これに対応する I_{Cs}/I_C は、 2×2 パターンの出現領域の平均値をもって代表し 0.31 とした。以上の結果を用いて、6-2-2 図の横軸（蒸着時間）をセシウム吸着率に換算できる。換算した結果を 6-2-3 図に示す。この図を用いることによって、オージェ電子スペクトルから実験的に吸着率を求めることが可能になった。次節の実験では吸着率をこの方法によって決定した。

吸着率の決定はオージェ電子スペクトルの強度計算からも支持できる。式 (5.1) 同様、グラファイト上に厚さ ℓ (Å) のセシウム層があるとした 2 層モデルを考える。この時オージェ電子スペクトルで観測される炭素及びセシウムの信号強度の比は、以下の式で表される。

$$\int_0^{\ell} I_{Cs} \cdot \exp(-x \cdot \cos 42.1^\circ / \lambda_{Cs}) dx : \int_{\ell}^{\infty} I_C \cdot \exp(-x \cdot \cos 42.1^\circ / \lambda_C) dx$$

$$= I_{Cs} \cdot \lambda_{Cs} \{1 - \exp(-\ell \cdot \cos 42.1^\circ / \lambda_{Cs})\} : I_C \cdot \lambda_C \cdot \exp(-\ell \cdot \cos 42.1^\circ / \lambda_C)$$

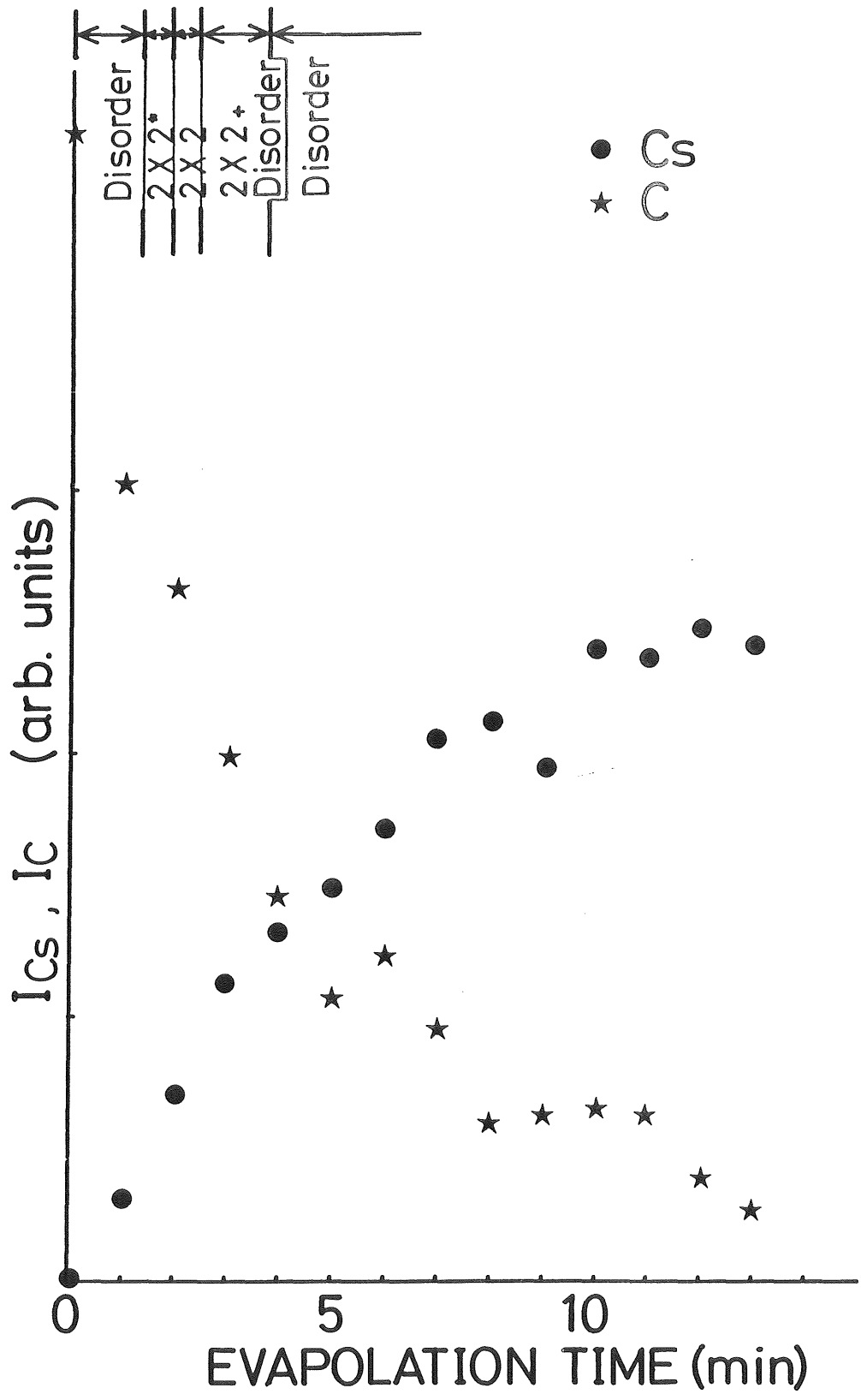
... (6.1)

式中の λ_{Cs} 、 λ_C は、セシウム及び炭素のオージェ電子のエネルギーの平均自由行程で、2-4-3 図より読み取った値、17 Å (567 eV)、11 Å (269 eV) を用いた。 I_{Cs} 、 I_C は、セシウム及び炭素の相対的な信号強度から、次のように評価できる。まずセシウム金属及びグラファイトのオージェ電子スペクトルの信号強度比を実験的に求める。この値の実測値は、 $I_{Cs}' : I_C' = 4360 : 3230$ であった。 2×2 超格子構造をとっているセシウム吸着層の場合、面内密度が金属セシウムの 76% となっていることを考慮すると、 $I_{Cs} : I_C = 3325 : 3230 = 1.03 : 1.00$ と評価できる。一般的には金属銀に対してこの値をそれぞれ求め、銀原子 1 個に対する各種元素原子 1 個のオージェ電子スペクトル相対強度を決定する。この係数の逆数は、信号のでやすさを示すので、感度係数と呼ばれている。

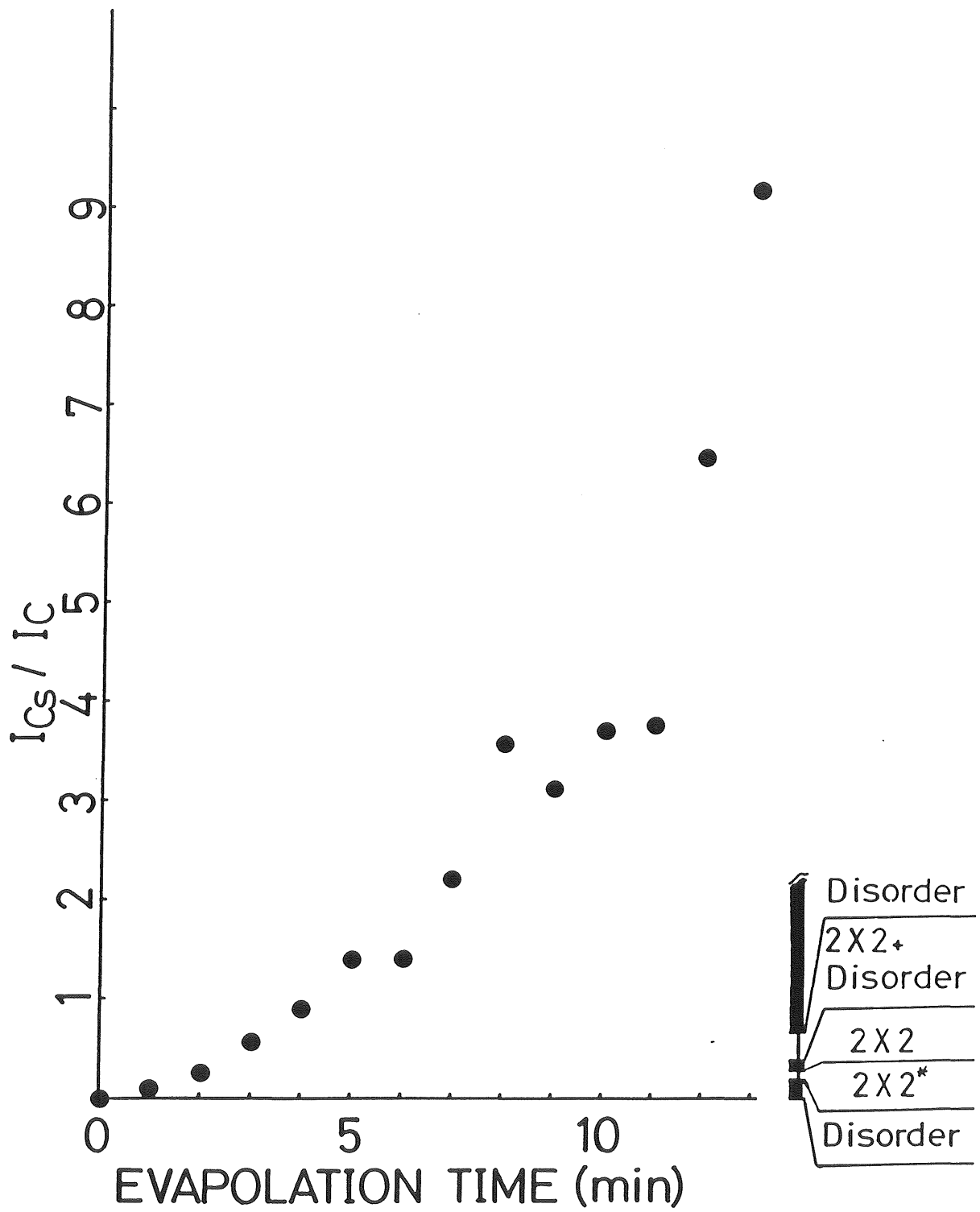
厚み d はセシウムのイオン直径 5.24 \AA を用い、上述の数値を式 (6.1) に代入して、 2×2 超格子構造をとる 1 層のセシウム吸着層に期待される、オージェ電子スペクトルのセシウムと炭素の信号強度比は $0.25 : 1.00$ と求められる。6-2-2 図から、実験値は $0.31 : 1.00$ であり、ほぼよい一致と考えてよい。

観測された LEED パターンの写真を写真 6-1 に示す。またこの写真に対応して 6-2-4 図にこのパターンの模造図が示してある。吸着量を $\theta = 0$ から漸次増やしていくと、バックグラウンドの強度は大きくなっていくが、まずは下地の 1×1 のみの無秩序パターン (b) が観測される。これは 2 次元気体または 2 次元液体に相当する。 $\theta = 0.08$ を境に、(c) に示してある 2×2 構造が観測されるようになる。この構造は、短距離間では 2×2 の構造をとるが、かなり長距離間の周期の変調を受けている。このようなスポットの分離は、例えば $\text{Mo}(001) - \sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ においても観測されている⁶⁵⁾。更に吸着量を増やしていくと、 $\theta = 0.11$ を境に、(d) に示したような 2×2 パターンに変わっていく。すなわちバックグラウンドの強度が $\theta = 0.14$ を境に増加していき、(e) に示すようなパターンとなる。これは、すべてのセシウム原子が下地のグラファイト層のポテンシャルの低い所に落ち込むことが不可能となり、再び乱れて液体になったためである。但しこのスペクトルは、約 3 時間後には (f) に示してあるような $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造へ変遷する。安定相としては 2 次元固体であることがわかる。更に、吸着量を増やしていくと、 $\theta = 0.22$ を境に、遂には 2×2 パターンが消え去り、無秩序相になる。この相は 2 次元液体相である。

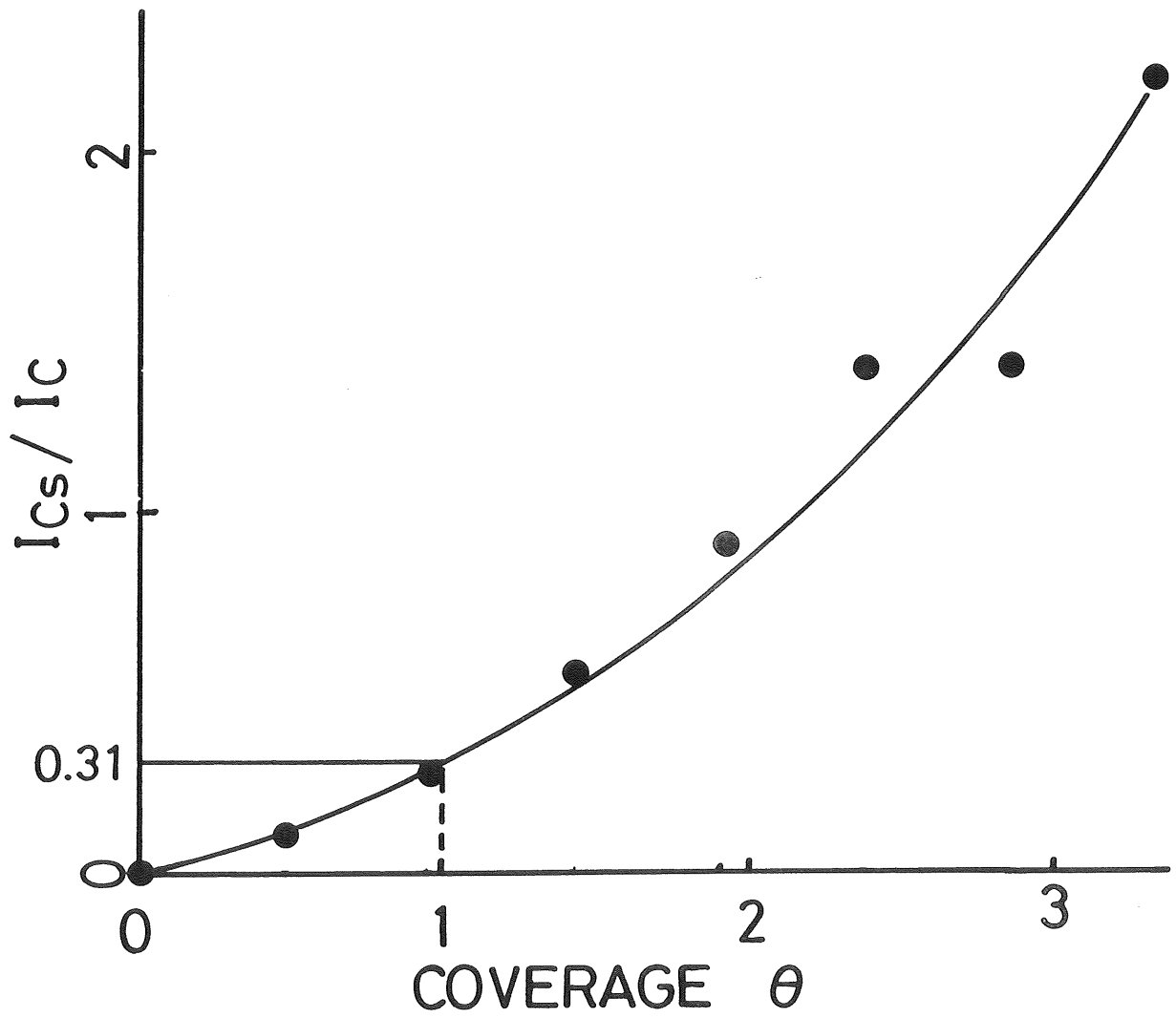
本研究で得られた温度 110 K における相図は、Hu⁶²⁾ によって報告されているものと概ね一致したが、かれらが報告している $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ パターンは見いだせなかった。セシウム吸着系グラファイトはこのように 2×2 超格子構造をもつ。同じ 2×2 超格子構造をもつ第 1 ステージセシウムグラファイト層間化合物と、電子構造に違いがあるかどうかは興味深い点である。



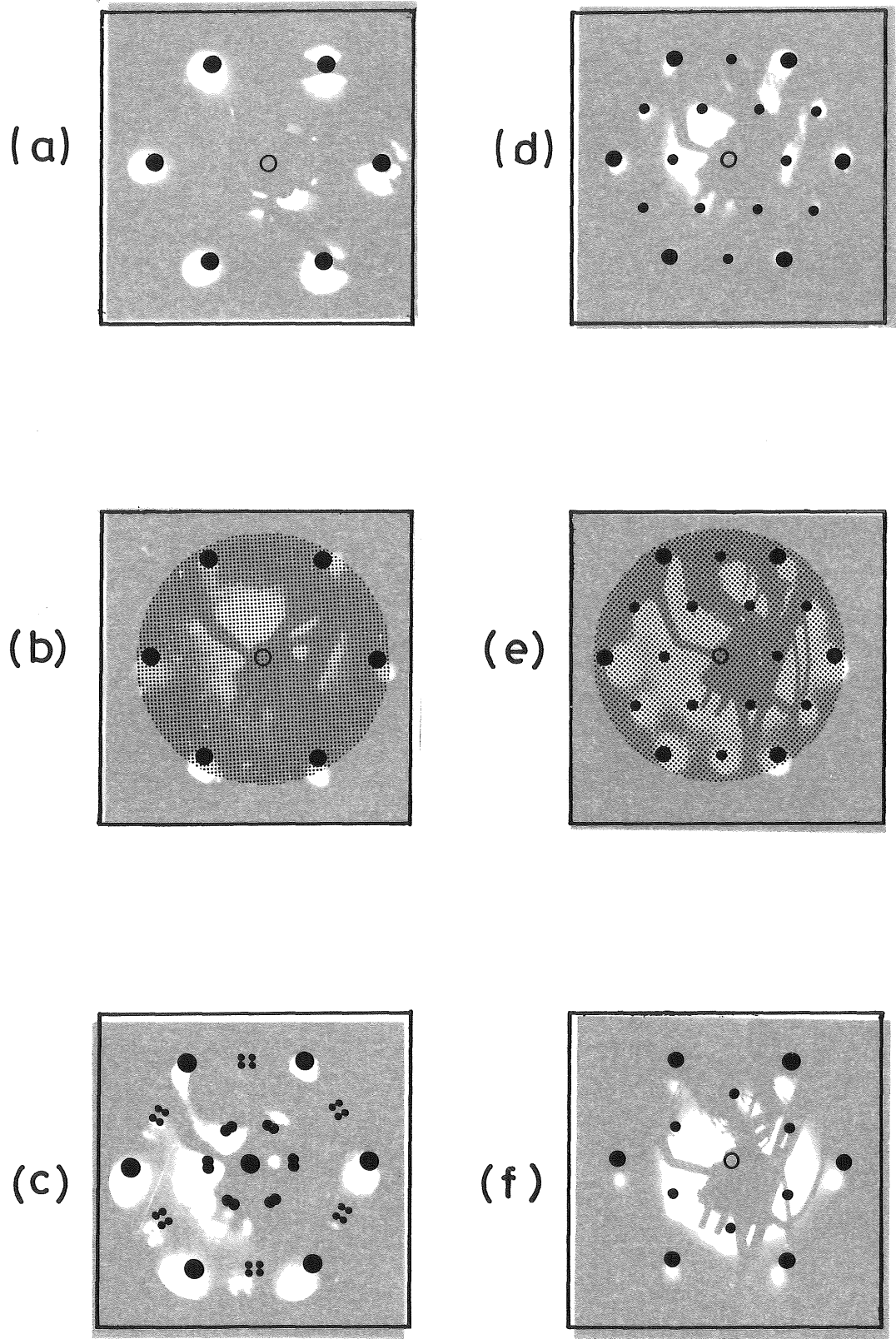
6-2-1 図 セシウム吸着時間に対するセシウム及び炭素のオージェ電子スペクトル信号強度の変化



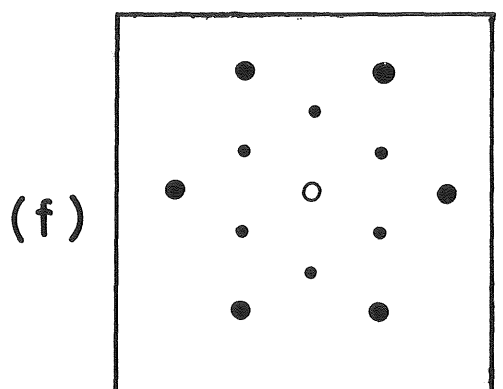
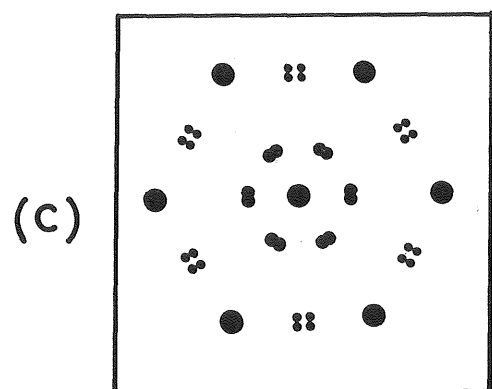
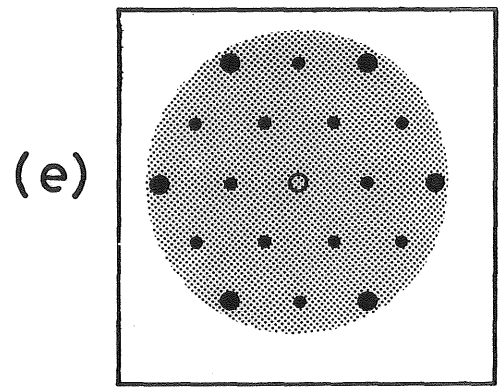
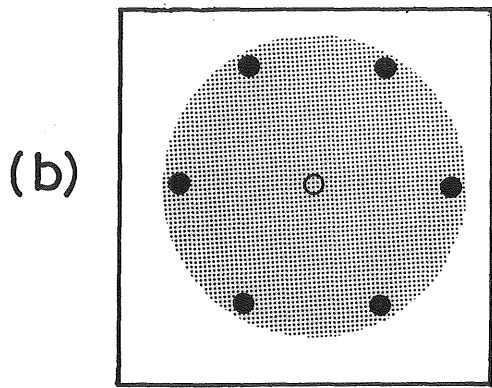
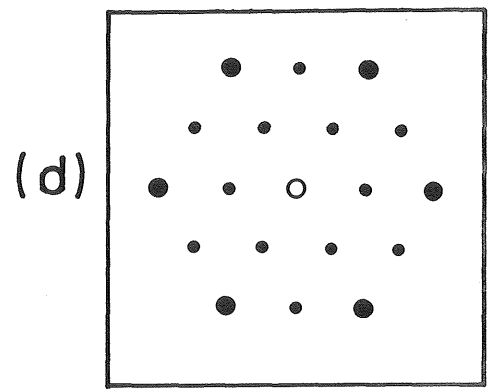
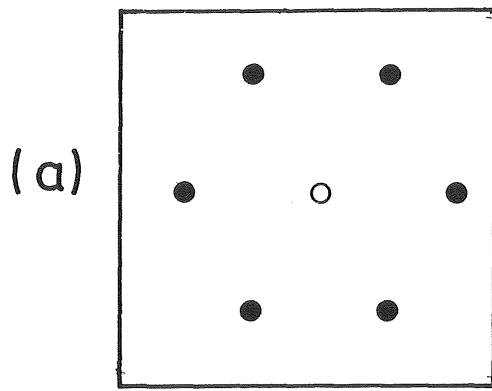
6-2-2 図 セシウム吸着時間に対するセシウム対炭素オージェ電子スペクトル信号強度比の変化



6-2-3 図 オージェ電子スペクトルのセシウム対炭素を用いた
吸着率の較正図



6-2-4 図 写真 6-1 の説明 (a) グラファイト清浄表面 1×1 (b) $1 \times 1 + \text{diffuse}$ ($\theta < 0.08$) (c) 2×2 ($0.08 \leq \theta < 0.11$) (d) 2×2 ($0.11 < \theta < 0.14$) (e) $2 \times 2 + \text{diffuse}$ ($0.14 < \theta < 0.22$) (f) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ($0.14 < \theta < 0.22$)



6-2-4 図 写真 6-1 の説明 (a) グラファイト 清浄表面 1×1 (b) $1 \times 1 + \text{diffuse}$ ($\theta < 0.08$) (c) 2×2 ($0.08 < \theta < 0.11$) (d) 2×2 ($0.11 < \theta < 0.14$) (e) $2 \times 2 + \text{diffuse}$ ($0.14 < \theta < 0.22$) (f) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ($0.14 < \theta < 0.22$)

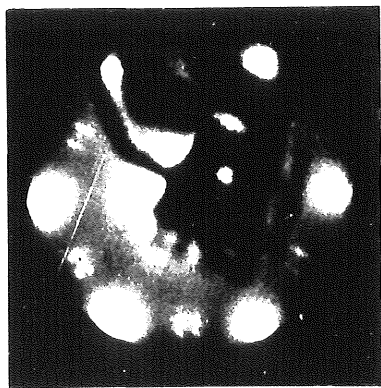
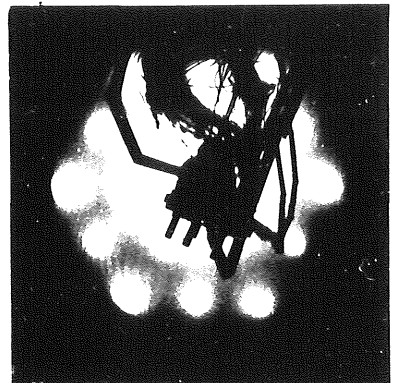
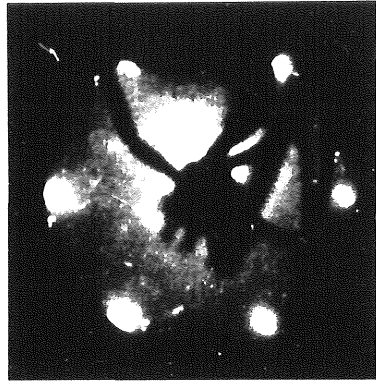
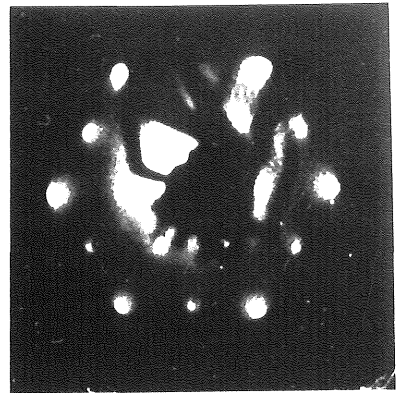
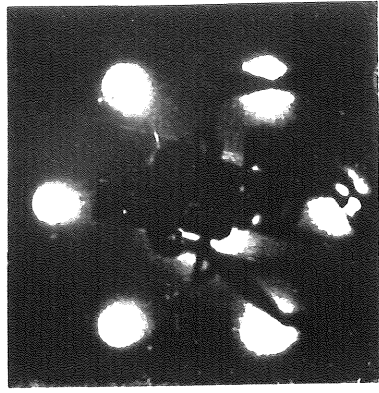


写真 6 - 1

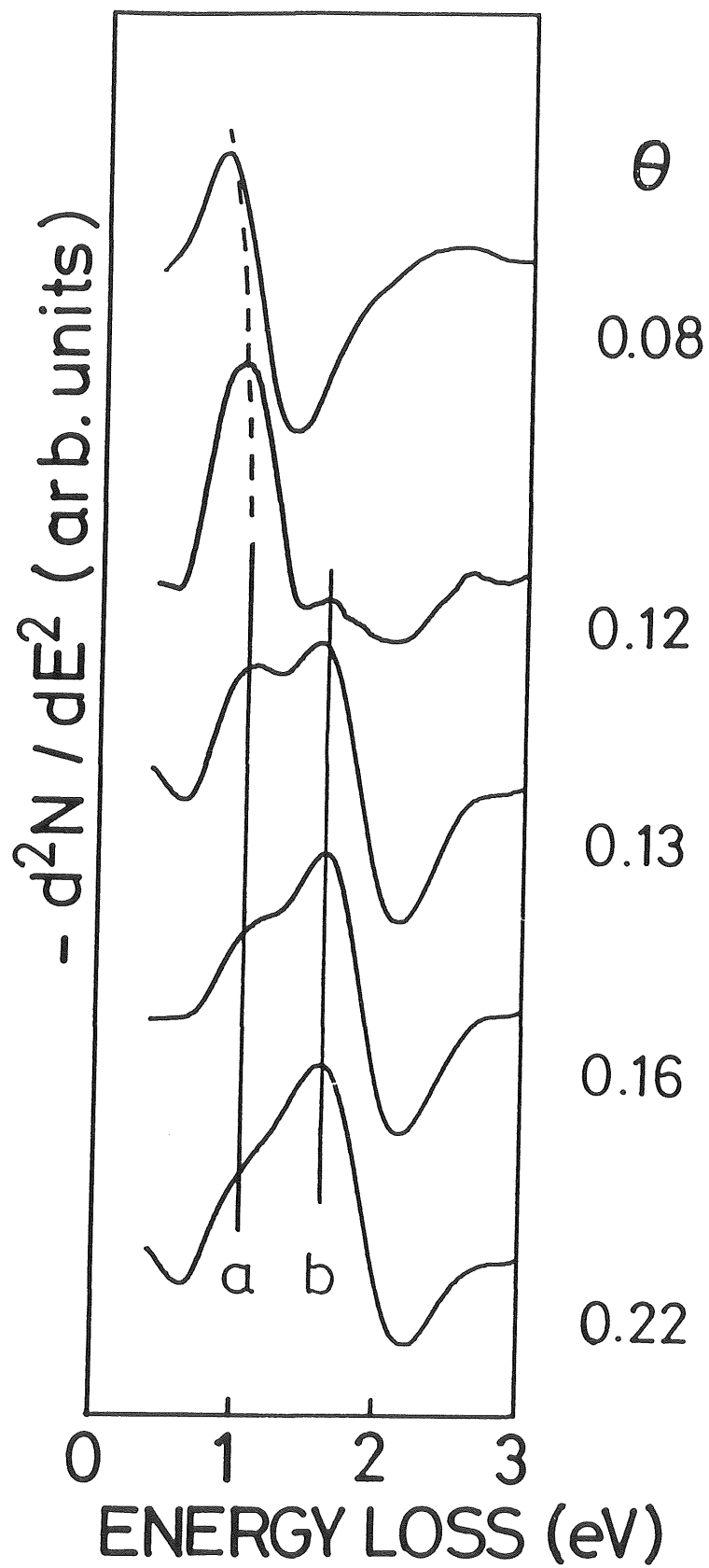
6. 3 アルカリ金属吸着系グラファイトの電荷移動⁶⁶⁾

セシウムをグラファイト表面に吸着していくと、セシウム原子から下地のグラファイト層へと電荷移動が起きて、その結果グラファイト層に自由電子が生じる。この自由電子によって、炭素 KVV オージェ電子スペクトルに新たなピークが生じる。またエネルギー損失スペクトルにも、自由電子プラズモンが観測されるようになる。本研究では、2×2 パターンを示しているセシウム吸着系グラファイトと第一ステージセシウムグラファイト層間化合物の電子構造の違いを探求するにあたって、まずこの二つの現象に注目し、電荷移動の観点から考察してみた。

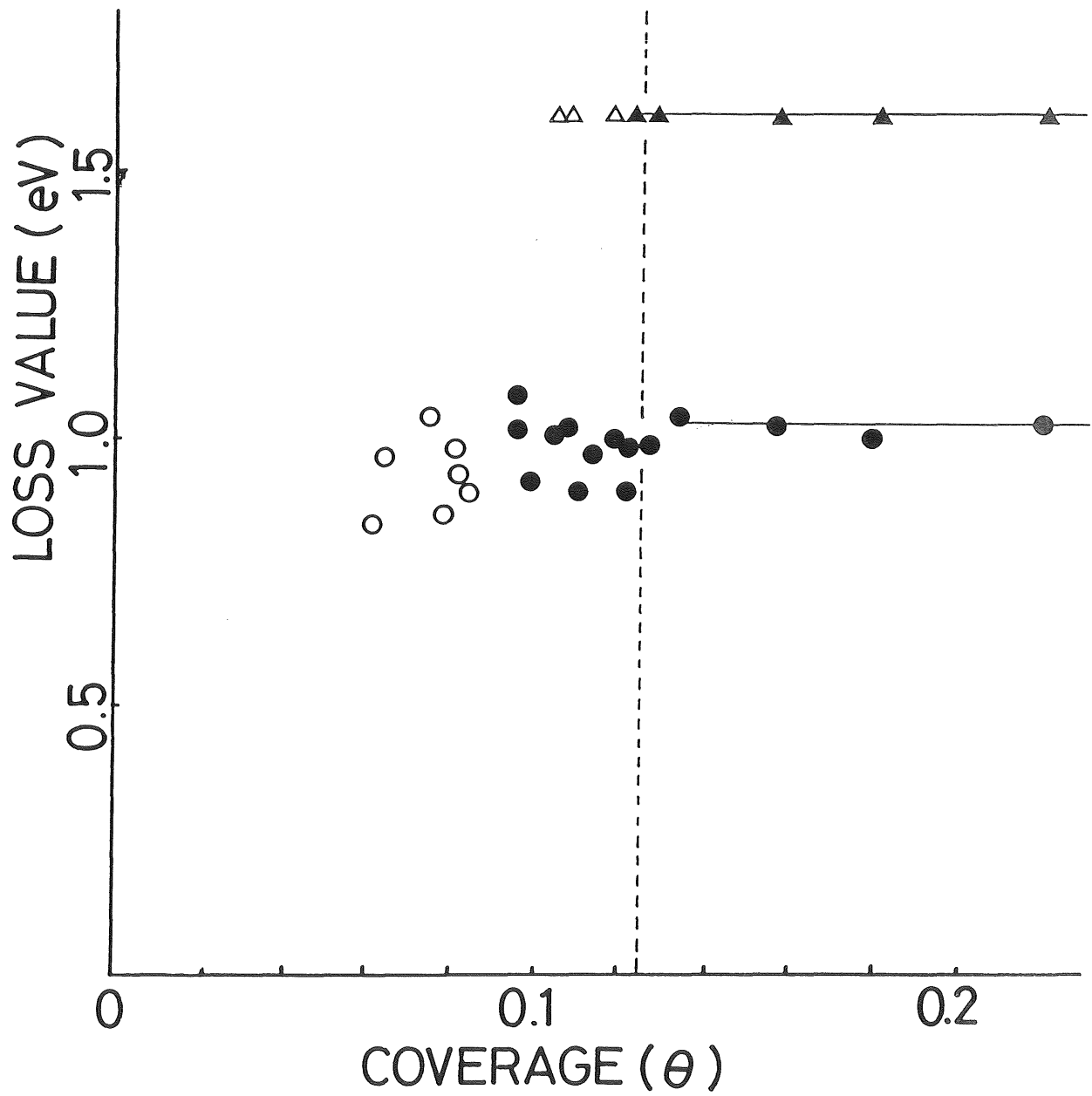
自由電子ガスのプラズモンのエネルギー $\hbar\omega_p$ は、以下の式で表される⁸⁾。

$$\hbar\omega_p = \sqrt{ne^2/\epsilon_0 m} \quad \dots (6.2)$$

ここで n は電子密度、 e は素電荷、 ϵ_0 は誘電率、 m は電子の質量である。よって、プラズモンのエネルギーは電子密度の平方根に比例することが分かる。従って、プラズモンのエネルギーの変化をみることによって電子密度の変化が分かる。セシウム吸着量を変えて、低速電子エネルギー損失スペクトルの変化をみたのが 6-3-1 図である。セシウム吸着量が大きくなると、ピーク a はエネルギー・強度ともに増加してくる。実際のエネルギーの変化を、オージェ電子スペクトルのセシウム対炭素信号比 I_{Cs}/I_C を横軸にしてプロットしたのが、6-3-2 図である。セシウム吸着量が増すと、ピーク a のエネルギーが増加して一定値 1.02 eV に近づいてくることから、このピークは、セシウム吸着層からグラファイト層への電荷移動の結果、グラファイト層中に生じた自由電子のプラズモンと同定できる。また、 $\theta \geq 0.1$ では、ピーク a 以外に 1.60 eV の位置に新たにピーク b が出現してくる。このピークは、2×2 パターンがみ



6-3-1 図 Cs/Graphite(0001) の低速電子エネルギー損失スペクトルのセシウム吸着依存性



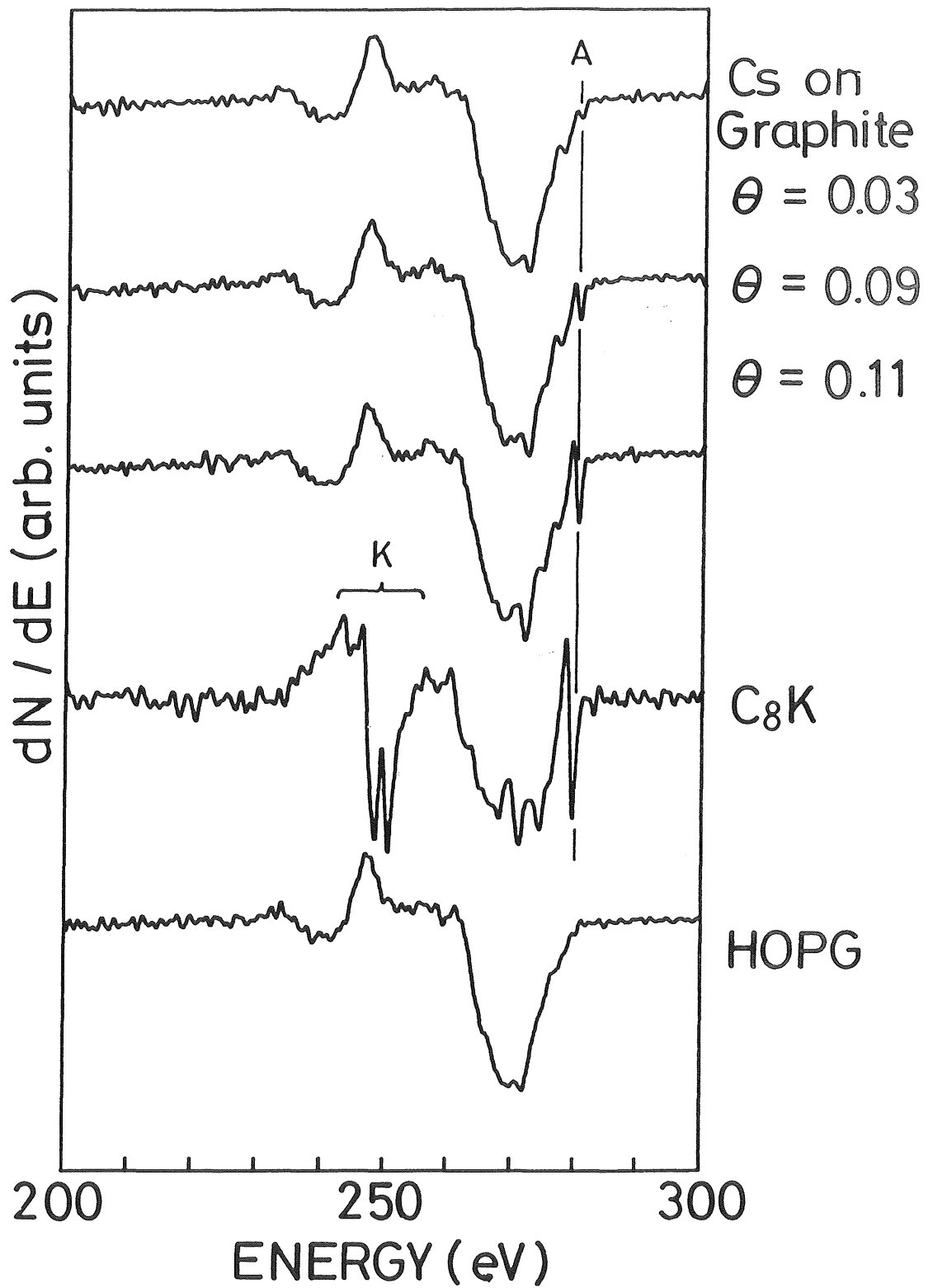
6-3-2 図 6-3-1 図中のピーク a、b のエネルギー損失値のセシウム吸着量依存性

られるようになると同時に出現することから、セシウム原子間の波動関数が重なり合うことによってセシウム吸着層中に自由電子が生じて集団励起した、オーバーレイープラズモンと同定できる。このエネルギー値は、金属セシウムのバルクプラズモンのエネルギー 2.9 eV ⁸⁾ より低い値である。オーバーレイープラズモンは、例えば $\text{K/Si}(100)\text{-}2\times 2$ でも観測されている^{6,7)}。この場合、オーバーレイープラズモンのエネルギーは $1.7 \text{ eV}(k=0)$ ⁸⁾ と、金属カリウムのバルクプラズモンのエネルギー $3.72 \text{ eV}(k=0)$ よりかなり低く観測されている。

2×2 パターンを示すセシウム吸着系グラファイトのグラファイト層の自由電子プラズモンのエネルギー 1.02 eV と C_8K の自由電子プラズモンのエネルギー 1.60 eV から、自由電子濃度の比を求めることができる。プラズモンのエネルギーは電子濃度の平方根に比例するので、 $(1.02/1.60)^2 = 0.41$ となり、セシウム吸着層からグラファイトの下地へ電荷移動した結果生じた自由電子濃度は、 C_8K の自由電子濃度の約 40% であることがわかる。

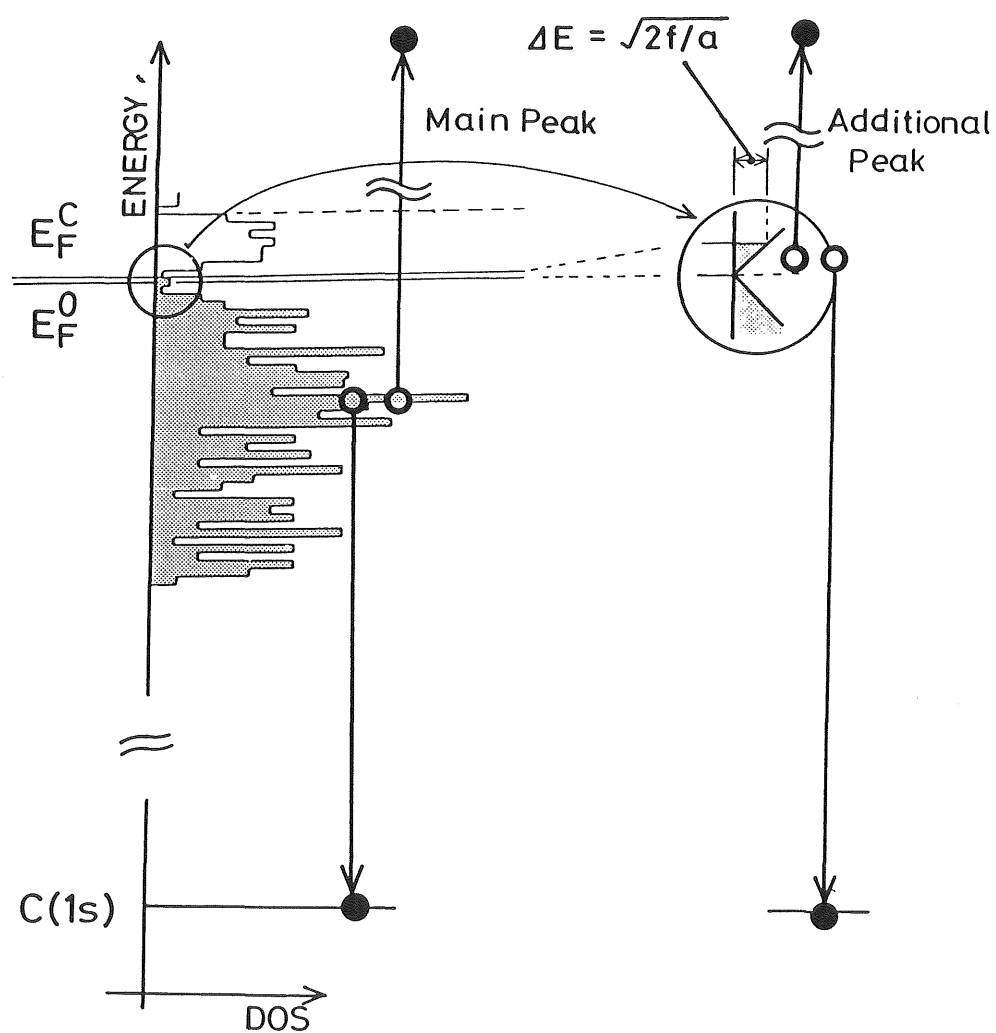
6-3-3 図に、セシウム吸着量を変数とした炭素 KVV オージェ電子スペクトルの変化を示す。主ピークの高エネルギー側に、セシウム吸着によって新たに生じたピーク A が観測されている。セシウム吸着量を増すと、ピーク A の強度は大きくなっていく。このピークは、電荷移動の結果グラファイト層に生じた自由電子によるもので、以下に示すように、p-p の強度はその自由電子密度に比例すると考えられる。

2次元グラファイトの π バンドの状態密度は、後述するように、フェルミ準位近傍で直線的に変化する。この π バンドにセシウム吸着層から量 f だけ電荷が注入されたとすると、フェルミ準位は上昇し、新たに出現した満ちた準位に対応するオージェ電子スペクトル信号が新たに出現する。この概念図が 6-3-4 図に示してある。

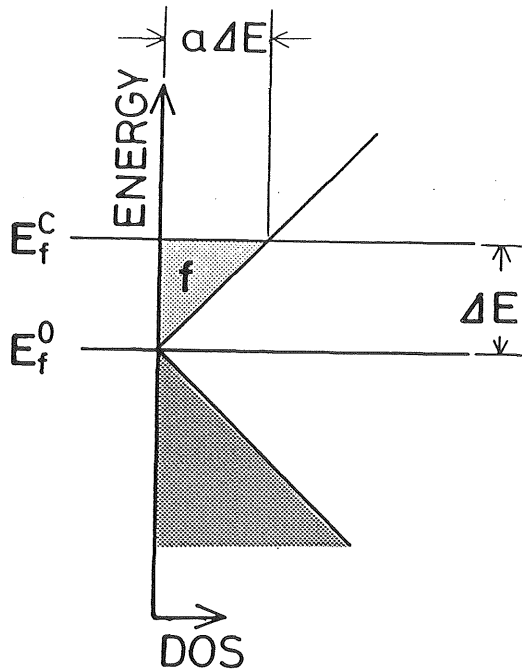


6-3-3 図 炭素 KVV オージェ電子スペクトル中の付加ピークのセシウム吸着量依存性

一般的に、観測されている炭素のオージェ電子スペクトルの主ピークには価電子帯の最も状態密度の高い部分に関与している。しかし、この実験ではセシウム吸着によって電荷移動が生じており、これによって、新たに生じた満ちた準位に関与しているオージェ電子スペクトル信号も観測されるようになる。



6-3-4 図 炭素 KVV オージェ電子スペクトルの付加ピーク of 概念図



フェルミ準位の変動を
 $\Delta E = E_{f^C} - E_{f^0}$
 とすると、電荷の流入量 f は
 $\Delta E \times a \cdot \Delta E = f$
 から求まる
 $\Delta E = \sqrt{2 \cdot f / a}$

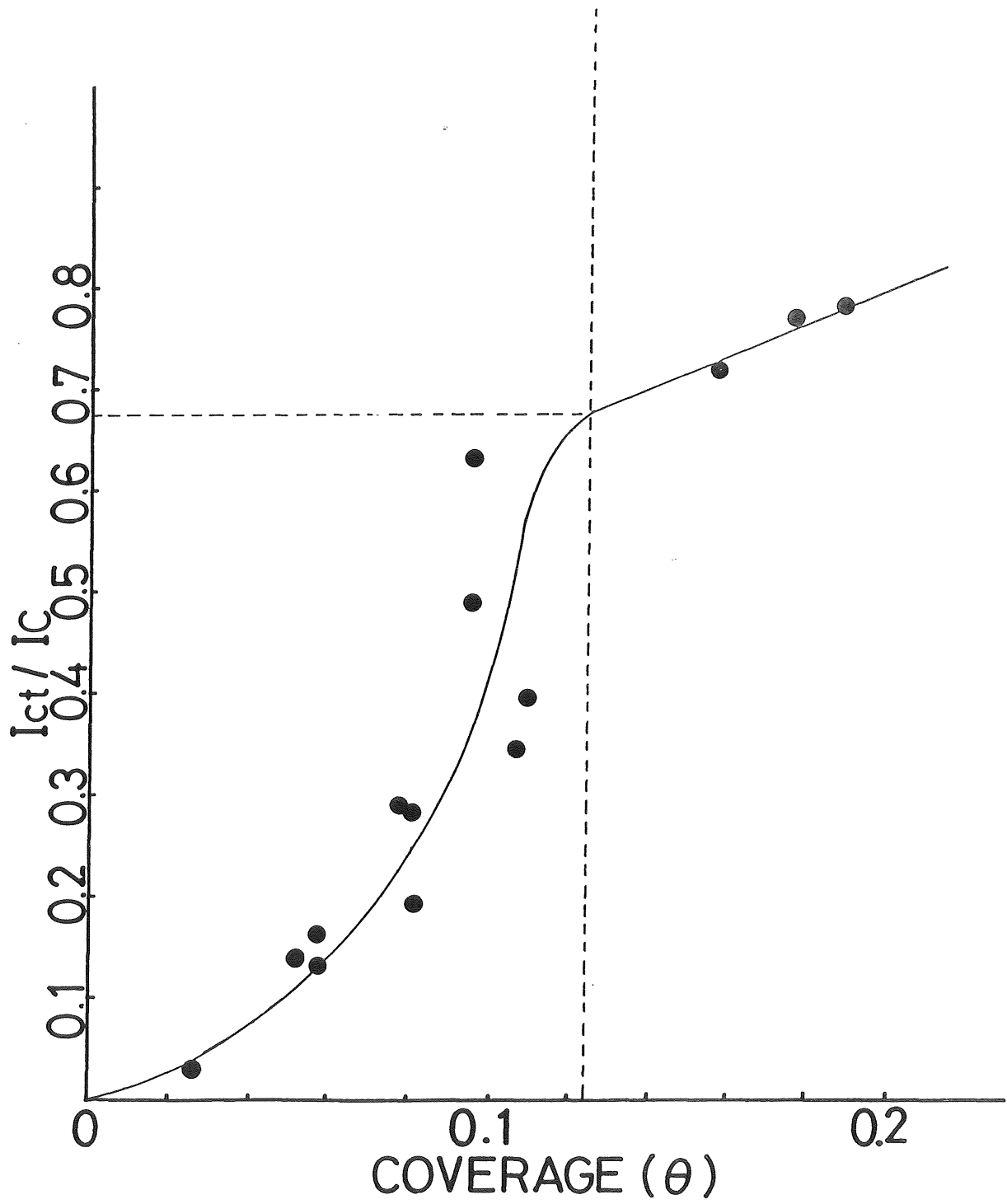
6-3-5 図 2次元グラファイトのフェルミ準位近傍の状態密度

2次元グラファイトのフェルミ準位付近の状態密度を 6-3-5 図に示す。電荷注入 f によって $\sqrt{2 \cdot f / a} \propto f^{1/2}$ だけフェルミ準位が上昇する。ここで a は、状態密度のエネルギーに対する比例定数である。この時観測されるオージェ電子スペクトルの信号強度は、 $C(1s)$ 内殻ホールに落ち込む電子の状態密度と落ち込む際に放出されるエネルギーをもらって励起される電子の状態密度とのたたき込み積分になっているので、その強度の積は $f^{1/2} \cdot f^{1/2} = f$ となり、グラファイト層に注入された電荷注入量に比例する。このことから、炭素 KVV オージェ電子スペクトルに新たに生じた付加ピークを調べれば、電荷注入によって生じた自由電子濃度に関する知見が得られるということになる。

炭素 KVV オーজে電子スペクトルのメインピークで規格化した強度を、オーজে電子スペクトルセシウム対炭素信号比を横軸としてプロットしたのが 図 6-3-6 である。2×2 パターンの出現領域にあたる $I_{Cs}/I_C=0.31$ の位置では、炭素 KVV オーজে電子スペクトルの付加ピークの強度は 0.68 である。Cs/K の場合、この比は 0.97 である。よって、Cs/K におけるグラファイト層中の自由電子濃度に対する、2×2 パターンを示す Cs/Graphite(0001) のグラファイト層中の自由電子濃度の相対比は、 $0.68/0.97 = 0.70$ と計算でき、Cs/K の場合に比べて自由電子濃度がかなり低いことがわかる。これは、前述の自由電子プラズモンから見積った場合と同じ傾向を示している。

以上の結果から、アルカリ金属吸着系グラファイトと同じ 2×2 の構造を持つ第 1 ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物であっても、アルカリ金属層とグラファイト層間で起きている電荷移動には違いがあることが明らかになった。グラファイト中への電荷注入量は同じ 2×2 の構造を持つ第 1 ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の約半分である。両者は、超格子構造によって受ける折り畳み効果に差は無いが、ポテンシャルには差がある。このポテンシャルの差が電荷移動量を決定し、それによってバンド構造も決まるので、実験の結果から、アルカリ金属吸着系グラファイトと 2×2 の構造を持つ第 1 ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物はこのポテンシャルに差があることが明確になり、従って両者の電子構造には違いがあると考えられる。

このアルカリ金属吸着系グラファイトは、電荷移動に関する知見が得られる希少な例である。この実験手段は、グラファイトが基板になっていればアルカリ金属以外の吸着系にも応用が可能である。この実験手段によって、例えば、キセノン等の希ガスの吸着系がファンデア・ワールス力のみによって実現できているかどうかも解明できる。



6-3-6 図 6-3-3 図中の付加ピーク信号強度のセシウム吸着量依存性

第 7 章 結 論

本研究は、低速電子エネルギー損失分光法、オージェ電子分光法及び低速電子回折法を組み合わせることによって、種々の炭素同素体の表面及びバルクの電子構造を系統的に解明することを目的に行われた。実際の研究を行なうにあたって、電子分光測定の高感度化・高分解能化や新たな装置の設計・開発を行なうことが不可欠であった。特に、電子分光測定の高感度化によって、従来金属・半導体にしか適用ができなかった電子分光を、絶縁体や荷電ビームによって容易に表面が変化する試料まで適用範囲を広めることができた。これらの実験上の工夫の結果、以下のような知見を得ることができた。

1. ダイヤモンド、グラファイト及びグラッシーカーボンの内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトルを精度良く測定し、これらの物質の伝導帯の状態密度を解明した。この成功により、エネルギー損失分光が価電子帯の状態密度を与える光電子分光と相補的な有力な測定手段となることが明らかになった。
2. 最近気相成長法で作製できるようになりつつあるダイヤモンド薄膜の有効な評価手段として、低速電子エネルギー損失分光が使えることを実証した。これを *in situ* 評価手段として活用すれば、ダイヤモンド薄膜形成の初期過程から厚い膜になるまでを連続的に調べることが可能となり、良質のダイヤモンド薄膜の作製条件の確立に大きく寄与できると思われる。

3. 第1ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物のフェルミ準位近傍の電子構造の電子構造については、アルカリ金属による3次元的なフェルミ面が形成されているかいないかについて理論・実験両面で大きな論争になっているが、 C_8K のエネルギー損失スペクトルの詳細な測定により、3次元的なフェルミ面の存在を予測していた大野らのバンドモデルを支持する結果を得た。

4. C_8K 表面の低速電子エネルギー損失スペクトルの測定から、その表面が類を見ない極めて活性な表面になっていることを明らかにした。 C_8K 中に存在する大量の裸の K 原子が活性の原因と考えられ、この K 原子は選択的に酸素と結合して、 C_8K 表面層に K_2O と思われる分子種を形成することが明らかになった。

5. 110 K で、種々の量の Cs を吸着させたグラファイト単結晶表面について、低速電子回折、オージェ電子分光及び低速電子エネルギー損失分光の系統的な測定を行い、この界面でおきる電荷移動に関する知見を明らかにした。

謝 辞

卒業研究から博士課程の間を通じて、常に懇切かつ適切な御指導をしていただきました小間 篤先生に心から感謝いたします。

グラファイト並びに第1ステージカリウムグラファイト層間化合物 C_8K の試料提供、また技術的アドバイスをいただき、実験結果について有益な議論をさせていただきました寿栄松 宏仁先生に感謝の意を表します。

論文をまとめるにあたり、率直な意見を述べて下さいました、中尾先生、福谷先生、小松原先生に感謝の意を表します。

ダイヤモンドの単結晶を提供して頂きました坂柳 先生、ダイヤモンド単結晶並びにダイヤモンド薄膜試料を提供して頂いた住友電気工業(株)、ダイヤモンド薄膜の試料を提供して頂いたセイコー電子工業(株)に感謝の意を表します。

第1ステージカリウムグラファイト層間化合物 C_8K のエネルギー損失スペクトルの実験を行っていた際には、試料並びにグローブボックスの扱いにおいて寿栄松研究室の峯本君・須田君・宇野君の御助力を頂きました。

炭素同素体並びにダイヤモンド薄膜の評価の実験の一部は阿部公嗣君との、第1ステージカリウムグラファイト層間化合物 C_8K の実験の一部は所 武彦君との共同実験です。2人を初めとする歴代の小間研究室の方々に感謝いたします。

また、博士論文をまとめるにあたって雑事を引き受けてくれた井口研究室の方々に感謝します。

最後に、文書の校正をしてくれた、愛妻 三木 ひろみに感謝します。

参考文献

- 1) 大杉治郎 : 日本化学会編 化学総説 22 ” 超高压と化学” (学会出版センター、1979年)
- 2) S. Aisenberg and R. Chabot : J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953.
- 3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka : J. Mater. Sci. 17 (1982) 3106.
- 4) M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus : Advances in Physics 30 (1981) 139.
- 5) J.J. Lander and J. Morrison : Surf. Sci. 4 (1966) 241.
- 6) S.K. Sinha : "Ordering in Two Dimensions", (Elsevier North Holland, Inc., 1980).
- 7) 吉村和記 : 博士論文 (筑波大学 1986年)
- 8) C. Kittel : "Introduction to Solid State Physics" 5th. edition, (Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, 1976).
- 9) D. Pines , "Elementary Excitations in Solids", (W.A. Benjamin, New York, Amsterdam, 1963), pp. 127-134.
- 10) H. Ibach, "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977), pp. 207-214.
- 11) H. Raether, "Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons", (Springer-Verlag, Berlin, Hedelberg, New York, 1980), pp. 40-41.
- 12) D.L. Mills : Surf. Sci. 48 (1975) 59 ; E. Evans and D.L. Mills : Phys. Rev. B7 (1973) 853 ; H. Froitzheim, H. Ibach and D.L. Mills : Phys. Rev. B11 (1975) 4980.
- 13) J.J. Quinn : Phys. Rev. 126 (1962) 1453.
- 14) C.R. Brundle : J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 212.
- 15) 川路紳治訳 : 表面の物理 (オックスフォード物理学シリーズ11)、(丸善、1977)。

- 16) A. Savitzky and J.E. Golay : Anal. Chem. 36 (1964) 1627.
- 17) A. Koma and K. Yoshimura : Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L173.
- 18) A. Koma and K. Miki : Appl. Phys. 34 (1984) 35.
- 19) R.D. Bringans : J. Phys. C 14 (1981) 1053.
- 20) K. Zeppenfeld : Optics Commun. 1 (1969) 119.; Z. Phys. 243 (1971) 229.
- 21) R.F Egerton, M.J Whelan : J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 3 (1974) 232.;
Philos. Mag. 30 (1974) 739.
- 22) P.G. Lurie and J.M. Wilson : Surf. Sci. 65 (1977) 476.
- 23) G.S. Painter, D.E. Ellis and A.R. Lubinsky : Phys. Rev. B4 (1971) 3610.
- 24) J.F. Morar, F.J. Himpsel, G. Hollinger, J.L. Jordan, G. Hughes and
F.R. McFeely : Phys. Rev. B33 (1986) 1346.
- 25) L. Papagno and L.S. Caputi : Surf. Sci. 125 (1983) 530.
- 26) R.F. Willis, B. Fitton and G.S. Painter : Phys. Rev. B9 (1974) 1926.
- 27) J.F. Morar, F.J. Himpsel, G. Hollinger, J.L. Jordan, G. Hughes and
F.R. McFeely : Phys. Rev. B33 (1986) 1340.
- 28) E.J. Mele and J.J. Ritsko : Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 68.
- 29) T.T.P. Cheung : Phys. Rev. B31 (1985) 4792.
- 30) G.S. Painter, D.E. Ellis : Phys. Rev. B1 (1970) 4747.
- 31) "Handbook of Chemistry and Physics" 62nd. edition , edited by R.C. Weast and
M.J. Astle, (CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1981-1982), pp. E-11 - E-12.
- 32) A. Koma and K. Miki : to be published to J. Jpn. Appl. Phys..
- 33) A. Doi, N. Fujimori, T. Yoshioka and Y. Doi : Proc. Intern. Ion Engineering
Congress - ISIAT'83 & IPAT'83, (Kyoto, 1983) pp. 1137-1142.

- 34) T.W. Haas, J.T. Grant and Dooley III : J. Appl. Phys. 43 (1972) 1853.
- 35) 船本 宏幸、西川 明 : 第30回人工鋳物討論会、1985年講演要旨集、p.59.
- 36) J. Roth, J. Bohdanský, W. Poschenrieder and M.K. Sinha : J. Nucl. Mater. 63 (1976) 222.
- 37) A. Ono, T. Baba, H. Funamoto and A. Nishikawa : J. Jpn. Appl. Phys. 25 (1986) L808.
- 38) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl : to be published to Solid State Commun.
- 39) S. Tanuma and H. Kamimura : "Graphite Intercalation Compounds - Progress of Research in Japan", (World Scientific Pub. Co Pte Ltd., Singapore, 1985).
- 40) T. Inoshita, K. Nakao and H. Kamimura : J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1237.
- 41) T. Ohno, K. Nakao and H. Kamimura : J. Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 1125.
- 42) M. Zanini and J.E. Fischer : Mater. Sci. Eng. 31 (1977) 169.
- 43) G.P. Carver : Phys. Rev. B2 (1970) 2284.
- 44) L.A. Grunes and J.J. Ritsko : Phys. Rev. B28 (1983) 3439.
- 45) Y. Takada : J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 63.
- 46) A. Shimuzu and H. Kamimura : Synth. Met. 5 (1983) 301.
- 47) H. Suematsu, K. Higuchi and S. Tanuma : J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 1541.
- 48) K. Higuchi, H. Suematsu and S. Tanuma : J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 1532.
- 49) J.J. Ritsko and C.F. Brucker : Solid State Commun. 44 (1982) 889.
- 50) M.E. Preil and J.E. Fischer : Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1141.
- 51) D.P. DiVincenzo and S. Rabi : Phys. Rev. B25 (1982) 4110.

- 52) A. Koma, K. Miki and H. Suematsu : Graphite Intercalation Compounds - Recent Progress of Research in Japan, edited by S. Tanuma and H. Kamimura, (World Scientific, Singapore, 1985), p. 226.
- 53) J.J. Ritsko, E.J. Mele and I.P. Gates : Phys. Rev. B24 (1981) 6114.
- 54) D.M. Hwang, M. Utlaut, M.S. Isaacson and S.A. Solin : Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 882 ; Physica 99B (1980) 435.
- 55) A. Koma, K. Miki, H. Suematsu, T. Ohno and H. Kamimura : Phys. Rev. B34 (1986) 2434.
- 56) H. Kamimura : Proceedings of the Franco-Japanese Colloquim on GICs, edited by J. Bok, C. Rigaux, I. Rosenman and H. Kamimura [Ann. Phys. (N.Y.) 11, Suppl. 2 (1986) 39] .
- 57) H. Kamimura : Extended Abstracts of the First Symposium of the Materials Research Society, edited by P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, (MRS, Pittsburgh, 1984), p. 36.
- 58) K. Miki, A. Koma and H. Suematsu : Synth. Met. 12 (1985) 269.
- 59) C.A. Carosella and J. Comas : Surf. Sci. 15 (1969) 303.
- 60) R.E. Schlier and H.E. Fransworth : J. Chem. Phys. 30 (1959) 917.
- 61) M.E. Preil and J.E. Fischer : Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1141.
- 62) Z.P. Hu, N.J. Wu and A. Ignatiev : Phys. Rev. B33 (1986) 7683.
- 63) N.J. Wu and A. Ignatiev : J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 896 ; Phys. Rev. B25 (1982) 2983 ; Solid State Commun. 46 (1983) 59.
- 64) C. Albinet, J.P. Biberian and M. Bienfait : Phys. Rev. B3 (1971) 2015.
- 65) C. Schwartz and W.L. Schaich : J. Phys. C 17 (1984) 537.
- 66) K. Miki, H. Suematsu and A. Koma : to be submitted to Surf. Sci.
- 67) T. Aruga, H. Tochiyama and Y. Murata : Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 372.