

準安定原子誘起電子分光法による  
最表面電子状態密度抽出：  
Si, Ni 表面上のアルカリ及び酸素吸着

2005 年

碓 智徳

九州工業大学附属図書館



\*0010614287\*

# 目次

<b>第1章 序論</b>	1
1-1. ナノテクノロジー時代における局所表面電子状態研究の位置づけ	1
1-2. «表面最外層+外来原子»系を研究する意義	2
1-3. 本研究の目的	4
1-4. 本論文の構成	5
<b>第2章 表面における準安定原子の脱励起</b>	6
2-1. はじめに	6
2-2. 準安定励起原子	7
2-3. He*と表面間の距離における電子プロセス	9
2-4. 表面におけるヘリウム準安定励起原子の脱励起過程	12
<b>第3章 実験装置と方法</b>	19
3-1. 準安定原子の生成	19
3-1-1. ノズル・スキマー型直流放電	19
3-1-2. 熱陰極型パルス放電	21
3-2. パルス放電による飛行時間差法を用いた測定システム	22
3-3. 実験方法	24
3-4. ノズル・スキマー型直流放電によるビーム成分分析	26
3-5. 半導体レーザーシステムを用いたスピン偏極部	29
<b>第4章 Ni(110)表面上の酸素吸着</b>	33
4-1. はじめに	33
4-2. Ni(110)表面上の酸素吸着	35
4-3. 酸素吸着 Ni(110)表面における MIES 測定	39
4-4. まとめ	49
<b>第5章 Si(100)表面上のセシウム・酸素吸着</b>	50
5-1. はじめに	50
5-2. 準安定原子ビームの飛行時間分布	52

5-3.Cs/Si(100)表面における TOF-MIES 測定結果	．．． 55
5-4.まとめ	．．． 62
<b>第6章 総括</b>	．．． 63
<b>謝辞</b>	．．． 67
<b>参考文献</b>	．．． 69
<b>発表論文リスト</b>	．．． 80

# 第 1 章

## 序論

### 1-1. ナノテクノロジー時代における局所表面電子状態研究の 位置づけ

1960 年代前半にトランジスタが発明され 1970 年代に集積回路(Integrated Circuit: IC)の開発から大規模集積回路(Large Scale Integration: LSI), 超 LSI へと半導体デバイスの性能は著しい進歩を遂げている。この進歩は半導体デバイスの超微細化及び高集積化によるものである。

最近ではナノメートルスケールでの極微細構造による新デバイスの開発が進んでいる。これに伴い、表面及び界面構造の原子レベルでの制御が重要となってきた [1]。

人工格子などの配列制御超薄膜や金属/半導体の超格子の研究が行われている。現在では、強磁性金属と非磁性金属からなる超格子素子が作成され、それは巨大磁気抵抗効果(Giant Magneto Resistance: GMR)の応用によりハードディスクの読み取り装置(ヘッド)として使用されている。また、電子一つを制御することで動作する単一電子トランジスタ(Single-Electron Transistor: SET)を量子ドットによる人工格子を作成することで開発しようと試みられている。表面上に原子・分子系における極微細構造

を形成した場合、生来の性質とは異なった新しい物性(量子効果, 分子機能)を発現することが分かっている[2-7]。このような特徴を持つ表面の微細構造をデバイスに応用することを展望したとき、表面局所電子状態の知識と表面で起こりうる電子遷移(電子トンネリングなど)に関する物理の理解が非常に重要となってくる。例えば、ナノメートルスケールの極微細構造をとる素子作製において、トンネル効果や電子の波動性などの量子力学的効果が問題となる。この問題はその表面構造や表面局所電子状態、或いは表面近傍の動的過程といった基本的性質に起因したものである。

本論文は局所的な表面電子状態及び電子構造に注目し、入射物と対象物との間における 1 電子遷移プロセスや入射原子が最表面原子の電子状態に及ぼす局所的な影響を観察することで、原子間の局所的な電子移行の物理を解明しようとするものである。

## 1-2. ≪表面最外層+外来原子≫系を研究する意義

表面電子状態の解析に威力を発揮する手法として走査トンネル分光法(Scanning Tunneling Spectroscopy: STS)がある[8-10]。これは表面からのトンネル電子を利用して、フェルミ準位近傍のエネルギーで探針先端の位置における局所電子状態を抽出することができる。電子遷移において情報を得る手段としてはオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)等がある[11]。オージェ電子分光法は高いエネルギー(数 keV)の電子を利用し、内核電子の状態を計測することで原子種の情報を得ることができる。表面系を測定する手段として幾つかあるが、表面電子状態というスタティックな面と電子遷移(電子トンネリングなど)というダイナミックな面に注目し、これらを同時に研究できるシステムとして、本研究では≪表面最外層+外来原子≫系を採用した。外来原子として励起原子の中では寿命が長く励起エネルギーの大きいヘリウム準安定原子を選んだ。ヘリウム準安定原子は固体表面との相互作用によって電

子を放出させ、放出電子のエネルギー分析によって表面電子状態を抽出することができる。この手法は準安定原子誘起電子分光法(Metastable-atom Induced Electron Spectroscopy: MIES)と呼ばれている。MIES は表面最外層の電子状態を極めて敏感に検出することができることから、これまで多くの研究グループが様々な表面の局所電子状態分析に用いてきた[12-18]。MIES スペクトルを解析するにあたって、どのような電子遷移を経たものなのかを理解することが重要となってくる。H. D. Hagstrum 等はアルカリ金属吸着した仕事関数の非常に低い表面上で起こる中性化と脱励起過程の関係を調べた[19-20]。G. Ertl のグループ(W. Sesselmann 等)は仕事関数の大きな金属表面で MIES スペクトルを測定し、オージェ中性化過程の優位度を示した[5,12,15,21]。また、V. Kempter 等はアルカリ吸着した金属表面に  $\text{He}^{++}$  を入射し、表面との関係によって誘起される脱励起過程の全体像を報告した[22]。

このように MIES においては異なる脱励起チャンネルが可能であり、これは準安定原子の接近に対する表面電子系の応答に関係する[23-25]。ヘリウム準安定原子( $\text{He}^*$ )が表面に接近した時に、 $\text{He}^*$ 原子と表面電子系との共鳴的な 1 電子トンネリング現象で  $\text{He}^*$ は  $\text{He}^+$ 、或いは  $\text{He}^-$ にイオン化される。電子トンネリングは、 $\text{He}^*$ 原子と表面電子系との距離及び外来原子の励起エネルギーと表面の仕事関数との大小関係に依存しておこる。ヘリウム準安定原子は 3 つの状態( $\text{He}^*(1s2s)$ ,  $\text{He}^+(1s)$ ,  $\text{He}^-(1s2s^2)$ )を可能にし、それぞれの状態に対する脱励起チャンネルにより電子放出する。表面-準安定原子間で起こる電子遷移の違いにより、得られる表面情報(電子スペクトルの形状)が異なる。それ故、表面電子状態とヘリウム準安定原子の脱励起における基本プロセスを明確にする必要がある。

### 1-3. 本研究の目的

本研究では、まず第一に表面電子スピン状態抽出[26-34]を展望して、強磁性体であるニッケル(Ni)の単結晶表面を選び、その酸素吸着された表面で表面最外層電子状態に関する研究を行った。酸素吸着した Ni 表面は低速電子回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)や走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)により観察され、吸着量に伴う表面再構成が報告されており、幾つかの吸着モデルが議論されている所である[35-37]。しかし、この表面構造変化に伴う表面電子状態の研究は行なわれていない。これを解明することにより、金属表面への原子吸着過程において電子移行チャネルがどのように変化するのか。また、電子遷移が吸着原子付近の狭い局所的な領域で起こるのか、非局所的に起こるのかと言う問題を解決することができる。

次に、表面電子状態を大きく変化させる系としてアルカリ金属と酸素吸着したシリコン(Si)表面を選び、そこで表面準安定原子間電子遷移に関する実験を行なった。この系における MIES 測定は多くの報告があり[38-41]、非常に興味深い事実としてアルカリ金属蒸着量により表面の仕事関数が著しく変化するとされている。これは MIES 測定において、異なる2つの脱励起チャネルによって表面電子状態を得ることになり、電子スペクトル解析に大きな複雑性を持ち込むことになる。アルカリ金属吸着 Si 表面の酸化については、アルカリ金属層が表面化学反応の促進役を果たすことから、酸素分子の解離吸着速度が増大することが知られている[42-45]。アルカリ金属吸着による酸化促進効果は表面局所的な状態をとる[46-50]。この酸化によりフェルミ準位付近の電子状態が減少し、脱励起チャネルの優位度が変化すると考えられる[40]。ここでは外来原子に注目して、電子状態が大きく変化した表面に速度の異なる準安定原子を入射し、表面と準安定原子間の距離に依存した脱励起チャネルの解明を目指し

た。

本研究ではこれら 2 つの系を対象とし、それぞれの表面電子状態変化と脱励起プロセス/電子スペクトルの関係を議論し、表面とヘリウム準安定原子間における電子移行の実態を明らかにすることを目的とした。

## 1-4. 本論文の構成

本論文の構成は、第 1 章の序論に続いて、第 2 章に準安定原子及び準安定原子誘起電子分光法の原理について述べる。準安定原子と表面における脱励起チャンネルの違いによって、表面から放出される電子のエネルギー分布が異なることに注意しなければならない。第 3 章では実験装置及び実験方法を述べ、飛行時間差法 MIES の測定方法を説明する。準安定原子の生成手段として直流放電とパルス放電の 2 種類の放電形式を用い、直流放電ではこの放電により得られたビーム成分の分析結果(3-4 参照)を示し、パルス放電では飛行時間作法により分離した準安定原子の分布(5-2 参照)を示す。また、本研究と同時に取り組んできた表面スピン電子状態抽出を展望としたヘリウム準安定原子のスピン偏極化装置についても概説する。第 4 章と第 5 章では MIES 測定結果と考察を述べる。第 4 章では Ni(110)表面の酸素吸着に伴う表面再構成について、低速電子線回折測定によって構造を決め、それぞれの構造における局所電子状態密度を準安定原子誘起電子分光法によって測定した結果について述べる。また、実験とシミュレーション結果により MIES スペクトルの解析を行う。第 5 章ではアルカリ金属であるセシウムを 1ML 蒸着した Si(100)表面を対象にして、その電子状態を飛行時間差法 MIES により測定した結果について述べる。ここでは表面電子状態変化と脱励起プロセス/電子スペクトルの関係を議論する。以上の結果をまとめて第 6 章に示し、本研究を総括すると共に今後の課題について述べる。

## 第 2 章

# 表面における準安定原子の脱励起

### 2-1. はじめに

1927年に F. M. Penning は準安定原子の表面における衝突に伴い原子及び分子がイオン化する過程を見出した[51]。このイオン化過程は発見者の名前にちなんでペニングイオン化(Penning Ionization: PI)と呼ばれ、1966年に V. Čermák はこの過程で放出される電子のエネルギー分析を行い、そのスペクトルをペニングイオン化電子スペクトル(Penning Ionization Electron Spectrum: PIES)と名付けた[49,52]。1970年代後半ではこの電子分光法を固体表面に適用し、金属表面などへの吸着分子の電子状態についての研究が進められた[20,41]。1980年代からは半導体表面上に吸着した金属原子やガス分子の電子状態の研究が進められてきている[22,53]。また、1980年代後半にはこの分光法のプローブである準安定原子をスピン偏極化し、磁性薄膜表面などの電子状態及びに表面磁性研究が進められている[28-31,54-56]。ここでは、金属や半導体などの固体表面に準安定原子を照射し、脱励起されるときに放出される電子のエネルギー分布から、表面の電子状態を分析する手法を準安定原子誘起電子分光法(Metastable-atom Induced Electron Spectroscopy: MIES)と呼ぶ。なお、MIESは準安定脱励起分光法(Metastable-atom de-excitation Electron Spectroscopy: MDS)、準安定励起原子電子分光法(Metastable-atom Electron Spectroscopy: MAES)等のいく

つかの名称で呼ばれる事がある。この分光法ではいくつかの脱励起過程が存在する。これにより MIES で得られた電子スペクトルの解釈が複雑となることに注意しなければならない。本章では固体表面最外層の電子状態と準安定原子の相互作用及び表面電子状態と電子スペクトルの関係を説明する。

## 2-2. 準安定励起原子

原子内の電子が外部からエネルギーを受け取って、基底状態と電離状態との間のある状態に励起される。一般に励起状態にある原子の多くは不安定であり、この状態の電子は短い寿命( $\tau \approx 10^{-8}\text{sec}$ )で光を放出して基底状態に戻る。しかし、全ての励起準位が不安定と言うわけではなく、光放出を伴う遷移の選択則やパウリの排他律によって基底状態への遷移の可能性が制限され、長い寿命( $\tau \approx 10^{-2} \sim 10^{-5}\text{sec}$ )を持つ状態がある。このような励起状態を準安定状態と言い、その状態にある原子を準安定原子と言う。この準安定原子には、閉殻構造をとる希ガス原子がなりやすく、その中でもヘリウムの準安定原子は他のネオンやアルゴン等に比べて励起エネルギーが大きい。これを表面の電子状態研究に対し用いれば、より深い準位の電子まで検出可能となる[57]。よって、本実験はヘリウムの準安定原子を用いて測定を行った。表 2-1 にそれぞれの原子のイオン化エネルギー( $E_I$ )、それぞれの準安定原子の励起エネルギー( $E_x$ )及びイオン化エネルギー( $E_I^*$ )を示す(但し、 $E_I^* = E_I - E_x$ )。

ヘリウム準安定原子( $\text{He}^*$ )は、1s 準位と 2s 準位にそれぞれ電子が一つずつ入り、それら電子のスピンの方向が平行( $(\uparrow \uparrow), (\downarrow \downarrow)$ )であるものと反平行( $(\uparrow \downarrow), (\downarrow \uparrow)$ )であるものとの二つの状態がある。スピンの方向が反平行であるものを一重項状態(singlet:  $2^1\text{S}$ )、平行であるものを三重項状態(triplet:  $2^3\text{S}$ )という。一重項状態の場合、2s 準位の電子は光放出を伴う遷移の選択則  $\Delta \ell = \pm 1$  により 1s 準位には遷移する可能性が制

限されている。三重項状態の場合、2s 準位の電子はパウリの排他律により 1s 準位への遷移が、一重項状態よりも更に強く禁止されている[54,55]。

図 2-1 にヘリウム準安定原子(一重項状態と三重項状態)の模式図を示す。

表 2-1. 希ガス原子の各エネルギー [eV]

原子	$E_1$	準安定原子	$E_x$	$E_1^*$	
He	24.59	He*	$^1S$	20.62	3.97
			$^3S$	19.82	4.77
Ne	21.57	Ne*	$^3P_0$	16.72	4.85
			$^3P_2$	16.62	4.95
Ar	15.76	Ar*	$^3P_0$	11.72	4.04
			$^3P_2$	11.55	4.21
Kr	14.00	Kr*	$^3P_0$	10.56	3.44
			$^3P_2$	9.92	4.08
Xe	12.13	Xe*	$^3P_0$	9.45	2.68
			$^3P_2$	8.32	3.82

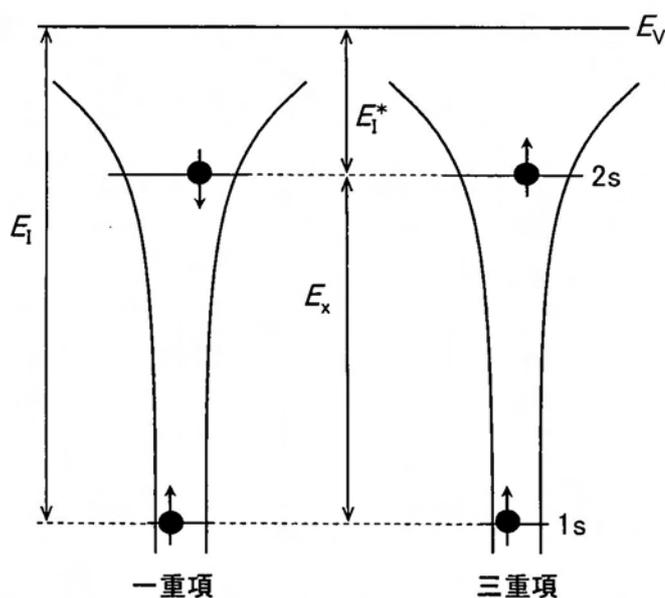


図 2-1. ヘリウム準安定励起原子の模式図

ヘリウム準安定原子はヘリウムガス雰囲気中での電子衝突による放電によって生成する。生成された準安定原子ビームは一重項及び三重項のそれぞれの状態の準安定原子が混ざった状態で構成される。一重項状態と三重項状態の間には励起エネルギーに約 0.8eV の差がある。このことから、2つの状態の混ざったヘリウム準安定原子ビームをプローブとして用いた場合の電子エネルギースペクトルでは、それぞれの励起エネルギーを反映したものとなる。このヘリウム準安定原子ビームを単一化する手法として、quench lamp(ヘリウム放電管)による赤外光の照射によるものがある[58]。一重項及び三重項を含む準安定原子ビームに波長 2058.09nm の赤外光を照射することによって、一重項状態の  $\text{He}^*$  の 2s 電子が 2p 準位に遷移し、2p 準位に遷移した電子がパウリの排他律を満たし 1s 準位に遷移する。よって、一重項状態の  $\text{He}^*$  は脱励起され基底状態 He になる。この過程を経ることでヘリウム準安定原子ビーム内の一重項状態の成分は除去され、三重項状態の単一ビームを生成することができる。また、一重項状態の準安定原子は固体表面に接近すると、表面側とのスピン交換を得る事により、ある距離で三重項状態に転換(conversion)すると言う報告がある[22,59-60]。このように、ヘリウム準安定原子ビームは固体表面との相互作用により単一成分化される傾向があり、入射原子と標的原子の距離が電子遷移過程に深く関わっている事が分かる。

### 2-3. $\text{He}^*$ と表面間の距離における電子プロセス

ヘリウム準安定原子( $\text{He}^*$ )が固体表面に接近する時に起きる電子プロセスを概説する。図 2-2 は固体表面(S)において各状態(基底状態  $\text{He}^g$ 、励起状態  $\text{He}^*$ 、イオン化状態  $\text{He}^+$ 、 $\text{He}^-$ )の原子が接近する場合、それぞれの系の電子状態のエネルギーを表面からの距離 R の関数として示したものである。各状態のポテンシャル曲線は  $\text{He}^g$  基底

状態を  $V_g$ 、 $He^*$  準安定状態を  $V_m$ 、 $He^+$  にイオン化した状態を  $V_i$ 、親和力レベル ( $E_a$ : affinity level) が電子により占有され  $He^-$  にイオン化した状態を  $V_a$  とした。横軸  $R$  は入射原子と表面の距離で  $R_c$  は古典的転回点である。縦軸はポテンシャルエネルギーを示す。

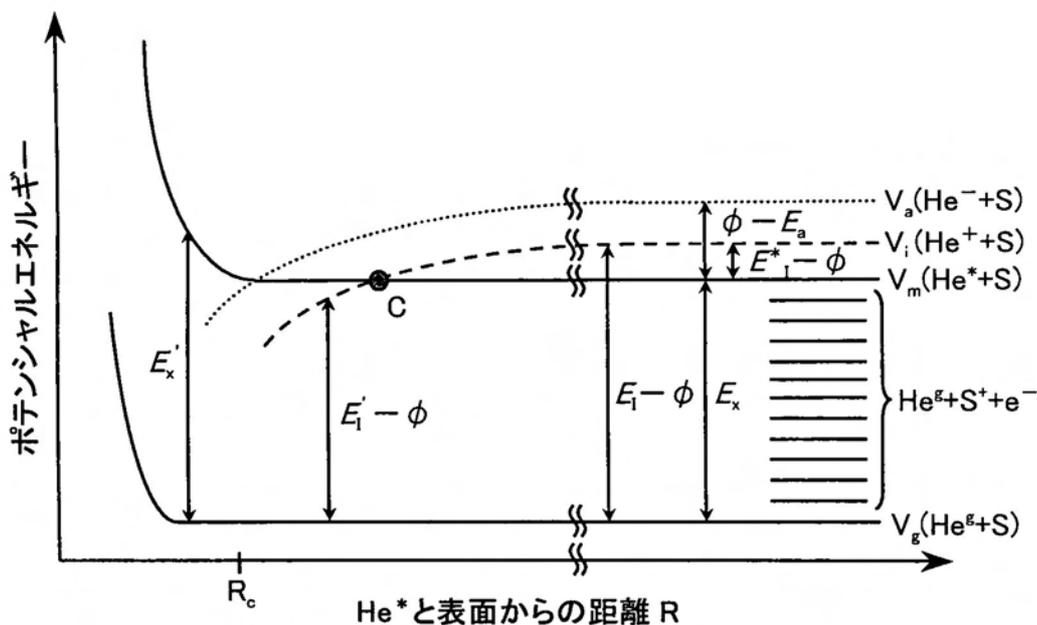


図 2-2. 固体表面との距離  $R$  を関数とする各状態 He 原子のエネルギー

表面とイオンや準安定原子における電子遷移では表面の仕事関数と入射原子のエネルギー状態が大きく関わってくる。まず、表面の仕事関数が高い場合を考えると表面に  $He^+$  イオンが接近すると、ポテンシャル  $V_i$  は交差点  $C$  より  $V_m$  以下に減少する。 $He^+$  イオンは表面から電子を得ることで  $He^g$  に遷移し、同時に表面から電子-正孔対が励起される (オージェ中性化, Auger Neutralization: AN)。無限遠におけるポテンシャル  $V_i$  と  $V_m$  の初期状態の差は準安定原子のイオン化エネルギー  $E_i^*$  から仕事関数  $\phi$  を差し引いた  $E_i^* - \phi$  で示されるが、表面の仕事関数が非常に低い場合では表面近傍でも  $V_i$  は  $V_m$  の上方にある状態となる。このとき  $He^+$  は表面側から電子を受け取り

He\*に共鳴中性化(Resonance Neutralization: RN)される可能性がある。

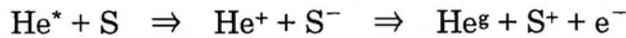
ヘリウム準安定原子 He\*が表面に接近すると、He\*は He<sup>g</sup>よりポテンシャルエネルギーが大きいため V<sub>m</sub>は V<sub>g</sub>よりも R<sub>c</sub>付近の表面からの距離(R)が離れた所で反発力を受ける。従って、励起エネルギー E<sub>x</sub>は R<sub>c</sub>付近で増加し最大値をとる。ここで表面付近での励起エネルギーを E<sub>x</sub>'とする[24,61]。ポテンシャル V<sub>m</sub>と V<sub>g</sub>間の He<sup>g</sup>+S(電子+正孔系)系には幾つかの連続状態 He<sup>g</sup>+S+e<sup>-</sup>が存在しており、表面に接近する過程で He\*はこの中の一つに遷移する。つまり、He\*は V<sub>m</sub>-V<sub>g</sub>のエネルギー(E<sub>x</sub>')で表面の電子を励起し、He\*自身は He<sup>g</sup>へ脱励起される(オージェ脱励起, Auger De-excitation: AD)。

He\*と表面間の電子遷移はこの AD 過程のみならず、共鳴トンネリングなる電子遷移過程を経ることで He<sup>+</sup>及び He<sup>-</sup>イオンを介した脱励起過程が存在する。ポテンシャル V<sub>i</sub>が V<sub>m</sub>と交差する点 C より表面側には、He<sup>+</sup>+S+e<sup>-</sup>(表面+電子)系の連続状態が存在する。ポテンシャル V<sub>i</sub>と V<sub>m</sub>との交差点が R<sub>c</sub>よりも表面から離れた距離で起こる場合、V<sub>m</sub>(He\*+S 準位)がこの領域をよぎると、He\*2s 電子は容易に表面側へトンネルし、He<sup>+</sup>にイオン化される(共鳴イオン化, Resonance Ionization: RI)。この場合、元の励起状態である E<sub>x</sub>'と言う情報は失われてしまう。この過程により得られた He<sup>+</sup>イオンは前述した AN 過程により表面側から電子を放出する。これは H. D. Hagstrum 等により開発されたイオン中性化分光法と同様になる[19,61-62]。無限遠においてポテンシャル V<sub>i</sub>と V<sub>g</sub>のエネルギー差は、He<sup>g</sup>状態にある原子のイオン化エネルギー E<sub>i</sub>から表面の仕事関数 φ を差し引いた E<sub>i</sub>-φ であるが、表面と He<sup>+</sup>イオンとの相互作用により表面近傍でイオン化エネルギーが大きく減少するため E<sub>i</sub>'-φ となる。従って、AN 過程における古典的転回点(R<sub>c</sub>)での励起エネルギーと V<sub>i</sub>のポテンシャルエネルギーの関係は E<sub>i</sub>'(R<sub>c</sub>)-φ < E<sub>x</sub>'(R<sub>c</sub>)である。しかし、He のイオン化エネルギー E<sub>i</sub>'と He\*

の励起エネルギー  $E_x'$  の差に当たる  $E_1^*$  (励起状態のイオン化エネルギー) を用いると、 $E_1^*(R_c) - \phi < 0$  となる。ここで  $E_1^*$  は表面からの距離が無遠慮での値  $E_1^*$  よりも小さく、近似的に次式に表わされる [24,61]。

$$E_1^*(R) \approx E_1^* - \left( \frac{\epsilon - 1/\epsilon + 1}{R} \right) = E_1^* - 3.6/R$$

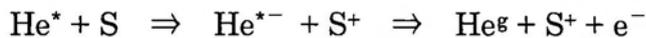
右辺第二項はイメージポテンシャル成分であり、単位は距離  $R[\text{\AA}]$ 、エネルギー [eV] である。逆に、ポテンシャル曲線  $V_m$  が  $V_i$  と交差せずに  $R_c$  に到達する場合 (AD 過程) は  $E_1^* - \phi > 0$  となる。このように RI+AN 過程と AD 過程のどちらかが起こるかは、エネルギーダイアグラム上では、 $E_1^*$  と  $\phi$  の大小関係によって決められる。つまり、 $E_1^* < \phi$  (RI+AN 過程)



$E_1^* > \phi$  (AD 過程)



ただし、表面の仕事関数が著しく低い場合には、ポテンシャル曲線  $V_a$  が下げられて  $V_m$  と交わる。このとき、表面側から  $\text{He}^*2s$  軌道に電子がトンネルし  $\text{He}^*$  は  $\text{He}^-$  にイオン化される可能性がある。これは負イオン状態を介してオージェ脱励起されるチャンネル (自動分離過程, Auto-detachment: AU) であり、この過程も発生する事に注意しなければならない。



次節にこれらの脱励起過程を電子遷移図上で解説する。

## 2-4. 表面におけるヘリウム準安定励起原子の脱励起過程

ヘリウム準安定原子を固体表面に照射すると、この間で電子の授受が行われ準安定原子は脱励起し、電子が放出される。この放出された電子のエネルギーを分析することによって、固体表面の電子状態密度の知見を得る。この分光法を準安定原子誘起電子分光法(MIES)という。前節で示したようにヘリウム準安定原子の脱励起過程は主に三種類あり、共鳴イオン化+オージェ中性化過程(RI+AN)、オージェ脱励起過程(AD)、自動分離過程(AU)である。これは準安定原子のイオン化エネルギーと固体表面の仕事関数との大小に関係する。これらの過程に関する電子遷移図を図 2-3, 2-4, 2-5 に示す。

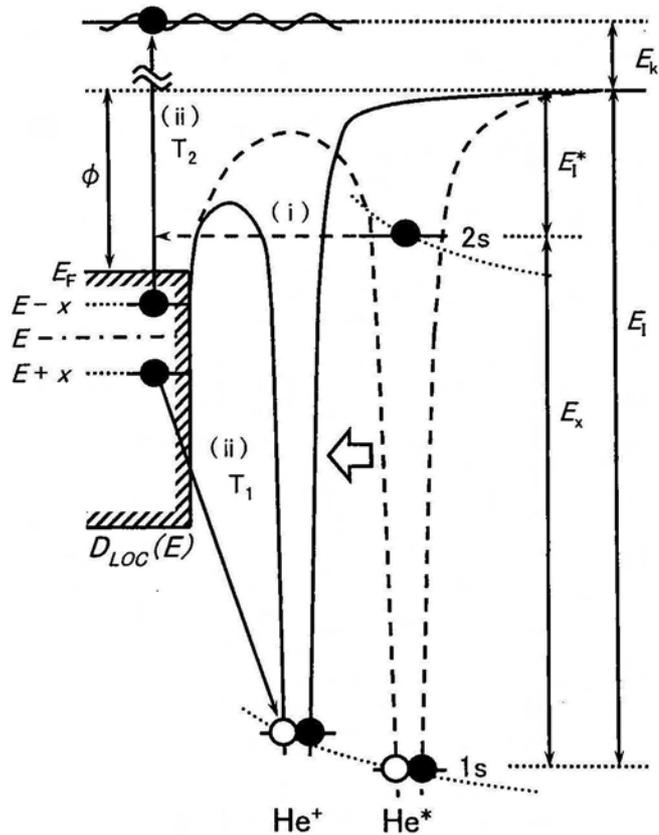


図 2-3. 表面における He\* の脱励起過程(共鳴イオン化+オージェ中性化過程: RI+AN)

金属表面のように仕事関数  $\phi$  とヘリウム準安定原子  $\text{He}^*$  のイオン化エネルギー  $E_I^*$  の値 ( $\text{He}^*$  接近位置における値) が

$$E_I^* < \phi$$

の条件を満たす場合、共鳴イオン化 + オージェ中性化過程によって脱励起が起こる (図 2-3 参照)。

ヘリウム準安定原子を固体表面に照射した場合、ヘリウム準安定原子の励起状態 (2s 準位) と同じエネルギー位置にある固体表面の空準位に、2s 準位からトンネル効果により電子が遷移する。このとき、ヘリウム準安定原子はヘリウムイオン  $\text{He}^+$  となる。(共鳴イオン化, Resonance Ionization: RI 過程(i)) さらにヘリウムイオンが固体表面に接近すると、固体表面の伝導帯の電子がヘリウムイオンの 1s 準位へ遷移し、ヘリウムは中性化される。同時に、遷移電子と固体表面のエネルギー保存則を満たすべく、固体表面よりオージェ電子が放出される。(オージェ中性化, Auger Neutralization: AN 過程(ii)) このイオン中性化過程は二電子過程である。ここで一般性を失うことなく  $E+x$  と  $E-x$  の 2 つの準位にいる電子が遷移に関与したと仮定することができる [63]。ただし、 $E$  は  $E_F$  (フェルミ準位) から測った結合エネルギーで、2 電子のエネルギーの平均値である。試料表面から放出されるオージェ電子のエネルギー  $E_k$  は次式のように与えられる。

$$\begin{aligned} E_k &= E_I - (E+x+\phi) - (E-x+\phi) \\ &= E_I - 2(E+\phi) \end{aligned}$$

このオージェ中性化過程に関与する 2 つの電子の初期エネルギー  $E+x$  と  $E-x$  の表面電子状態密度を  $D(E+x)$  と  $D(E-x)$  とする。2 電子過程であるオージェ中性化過程を連続して起こる 2 つの 1 電子遷移に分離して考える近似を使う。  $E+x$  準位から  $\text{He}^+ \cdot 1s$  ホールのエネルギー位置へ遷移する行列要素を  $T_1$ 、  $E-x$  から  $E_k$  のエネルギー

一位置へ遷移する行列要素を  $T_2$  とおけば、表面から放出されるオージェ電子のエネルギー分布  $N(E_k)$  は近似的に次式のように示すことができる。

$$N(E_k) \propto \int_E^E T_1 D(E+x) T_2 D(E-x) dx$$

ここで  $T_1$  は初期状態のエネルギーにのみ依存していると仮定すると、新たに実効的なオージェ遷移密度関数として、

$$U_1(E) = T_1(E) D(E)$$

とおける。 $T_2$  についても同様な近似ができるので  $U_1$  と  $U_2$  に置き換えると、

$$N(E_k) \propto \int_E^E U_1(E+x) U_2(E-x) dx$$

となる。 $U_1$  を求める方法としては、H. D. Hagstrum によって、1階微分がよい近似を与えることが報告されている[24,61]。さらに近似を進めて、 $T_1$  と  $T_2$  の差も無視すれば  $U_1$  と  $U_2$  が同じ関数となり、

$$N(E_k) \propto \int_E^E U(E+x) U(E-x) dx$$

右辺の積分はセルフコンボリューションと呼ばれる形となっている。この  $U(E)$  は表面電子状態密度そのものではないが、表面最外層から真空中にしみ出した電子状態密度を近似的に示すことができる。

この過程ではまず RI 過程により  $\text{He}^+$  イオンが生じた後、固体表面から電子放出が起こるので、そのスペクトルは直接  $\text{He}^+$  イオンを衝突させた時のスペクトルを示すイオン中和分光法(Ion Neutralization Spectroscopy: INS)によるものと等価になる。

これに対し、絶縁体のように表面の仕事関数  $\phi$  が非常に小さく

$$E_{1^*} > \phi$$

の条件を満たす場合、オージェ脱励起過程によって脱励起が起こる(図 2-4 参照)。

この過程における  $\text{He-1s}$  準位への電子遷移には交換過程(①)と直接過程(②)の二通りが存在して、これらの電子遷移は遷移振幅に干渉的に寄与する。直接過程は、光放出

を伴う遷移の選択則で禁じられていてもオージェ遷移の摂動は電子間クーロン力であるので、可能となる。また、表面との相互作用によって、 $2s$  状態に  $2p$  状態が混合された状態に移行することも起因している。しかし、直接過程による脱励起確率は低いとされている。従って、ここでは交換過程に注目する。

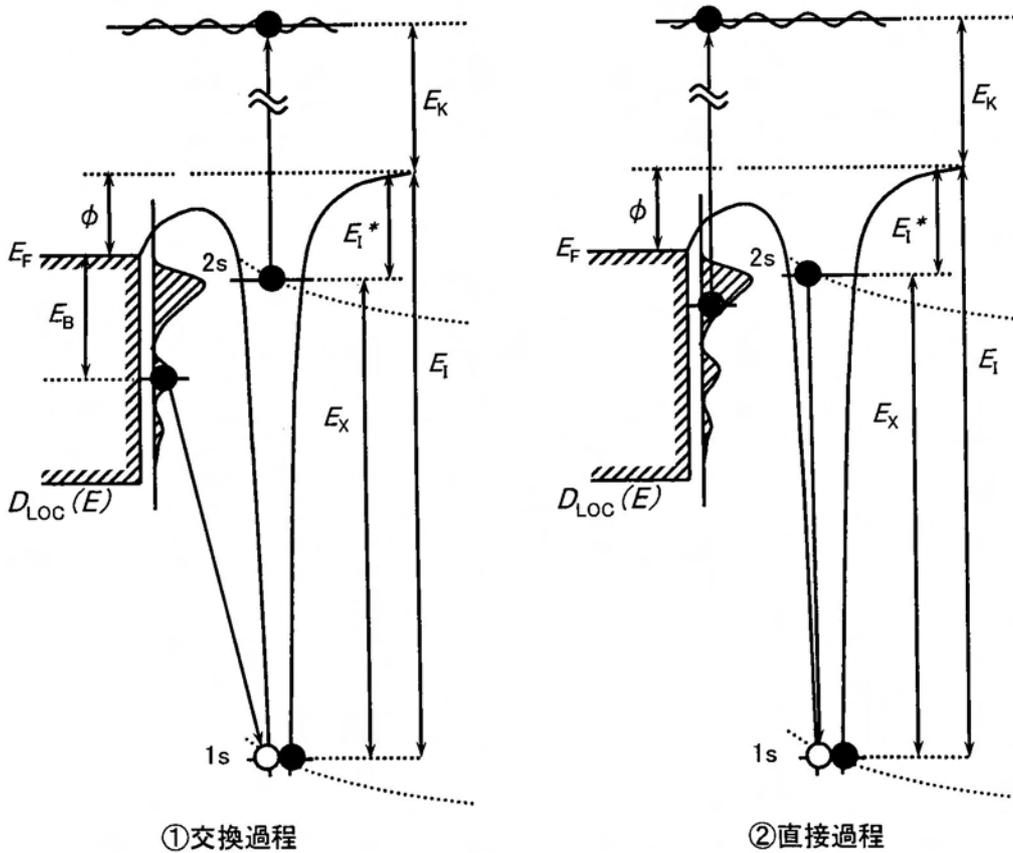


図 2-4. 表面における  $\text{He}^*$  の脱励起過程(オージェ脱励起過程: AD)

ヘリウム準安定原子の励起状態 ( $2s$  準位) と同じエネルギー位置に固体表面の空準位が存在しないので、 $2s$  準位から電子のトンネルが起こらない。また、三重項状態のヘリウム準安定原子では直接遷移過程がパウリの排他律によって強く禁じられている。これらの事から、ヘリウム準安定原子が固体表面に接近すると  $1s$  準位へ固体表面から電子の遷移が起こる。このときの固体表面側の電子遷移位置をフェルミ準位を基準にとり束縛エネルギー  $E_B$  だけ深い位置とする。この電子遷移と同時にヘリウム

準安定原子の 2s 準位にある電子が真空中へ放出される。すなわち気体分子の場合のペニングイオン化である。これはオージェ脱励起過程と呼ばれる。この過程により真空側に放出された電子のエネルギーは、

$$E_k = E'_x - (E_B + \phi)$$

で表され、 $\text{He}^*$ の励起エネルギー $E'_x$ の情報を含むものとなる。ただし、 $E'_x$ は R に依存した  $\text{He}^*$ -表面相互作用の影響を受けるので、これらの情報がスペクトルに含まれているはずである。

この簡潔なプロセスにより放出されたオージェ電子のエネルギー分布は、ヘリウム準安定原子の位置 R における局所状態密度分布に直接比例する。このことから、準安定原子を用いた電子分光の高い表面感性を示すことができる。また、この過程は伝導帯電子(遷移電子)が一個しか関与しないので、スペクトル解釈面から言えば擬一電子過程であり、得られるスペクトルは紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoemission Spectroscopy: UPS)によるものと類似するが、表面電子状態の局所的性質がスペクトルに反映すると言う点ではまったく異なる。

このオージェ脱励起過程は、仕事関数の低いアルカリ金属(吸着)表面、また分子がその分子軸を立てて吸着している表面、広いエネルギーギャップを持つ絶縁体表面などで支配的になる事が報告されている[64]。

仕事関数が低い場合、2s 準位から表面側へ電子のトンネルが起こらないと示したが、逆に表面側から 2s 軌道へ電子のトンネルが生じる可能性がある。R. Hemmen と H. Conrad[65]によると、このような表面にヘリウム準安定原子が接近した場合、 $\text{He}^-$ イオンのポテンシャル曲線  $V_a$  が下がってくる為に  $V_a$  と  $V_m$  が交わる(図 2-2 参照)。電子遷移図(図 2-5 参照)に基づくと、親和力レベル  $E_a$  がフェルミ準位  $E_F$  を横切る所以、共鳴トンネルによって励起負イオン( $\text{He}^{*-}$ )が形成される。この時、2s 準位に存

在する電子の一つはパウリの排他率を満たすべく 1s 準位に遷移し、同時に 2s 準位にあるもう一つの電子が真空中へ放出される。これを自動分離過程(Auto-detachment: AU)と言う[65]。このプロセスは親和カレベルが表面近傍で広がりを持つことを考慮に入れるとフェルミ準位を横切る時に起こることから、放出電子のエネルギー分布はフェルミ準位付近の局所状態密度を直接反映することになる。

本章では  $\text{He}^*$  の電子遷移が関与した脱励起過程を三種類示した。それぞれの脱励起過程による電子遷移は異なった表面電子状態を反映する。準安定原子誘起電子分光法による測定では、本章で示した電子移行プロセスを経ることで電子スペクトルを得ることができる。

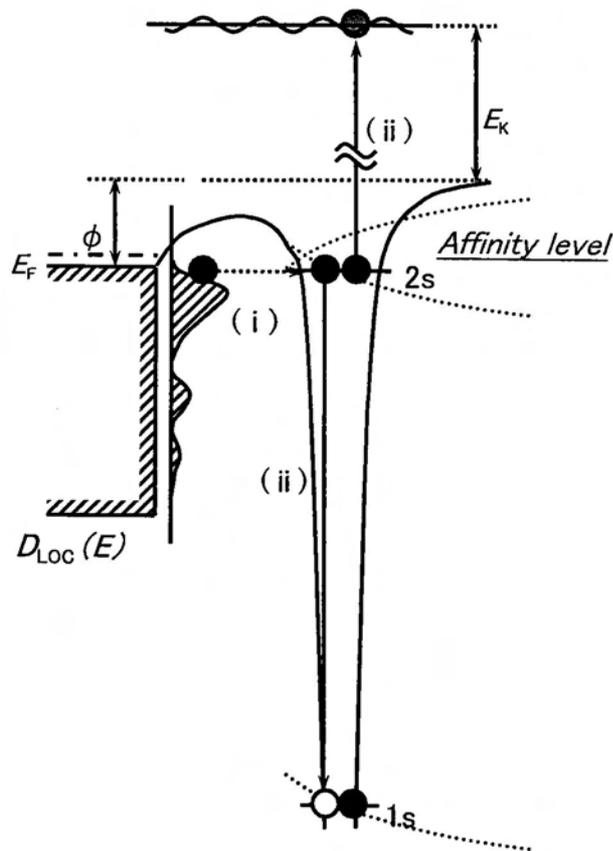


図 2-5. 表面における  $\text{He}^*$  の脱励起過程(自動分離過程: AU)

## 第 3 章

### 実験装置と方法

#### 3-1. 準安定原子の生成

ヘリウム準安定原子の生成には一般的に直流電圧印加によるグロー放電を用いることが多い[58,66-78]。この手法は励起原子の並進エネルギーが約 0.1eV 以下のビームが得られ、並進運動に基づく試料表面原子のイオン化やスパッタリングを抑えることができる。この放電形式は大別すると二通りに分けられる。一つは電極とスキマー間に数 kV の高電圧を印加し生成する冷陰極放電(ノズル・スキマー型放電)[58,75-79]で、もう一つはフィラメントとグリッドで構成し、フィラメントに電流を流してその熱電子放出を利用する熱陰極放電[67-74]である。本実験では、この二種類の放電形式によりヘリウム準安定原子を生成した。また、熱陰極放電ではグリッドに印加する電圧をパルス化することにより、飛行時間差法を用いた測定を行った。これらの概説を以下に示す。

##### 3-1-1. ノズル・スキマー型直流放電

図 3-1 にノズル・スキマー型直流放電による準安定原子生成源の概略図を示す。まず、準安定原子生成チャンバーにヘリウムガスを導入し、ガラス管先端につけたノズルから噴出する。パイレックスガラス管内にある円筒型のタンタルの放電電極に電圧

をかけることによってスキマーとの間でグロー放電を引き起こし、ヘリウム準安定原子を生成する。但し、ここでは  $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S})$  のみが生成されるわけではなく、同時に photon、ヘリウムイオン、高速中性ヘリウム、高励起状態ヘリウム等も生成されてしまう。これらが多量になればスペクトル測定に重要な影響が及ぼされる。準安定原子生成チャンバーの後部に接続したディフレクタによって荷電粒子は除去される。

この準安定原子源は油回転ポンプ(RP)とターボ分子ポンプ(TMP)の差動排気系により排気を行い  $1.0 \times 10^{-6} \text{Pa}$  程度の真空を維持している。

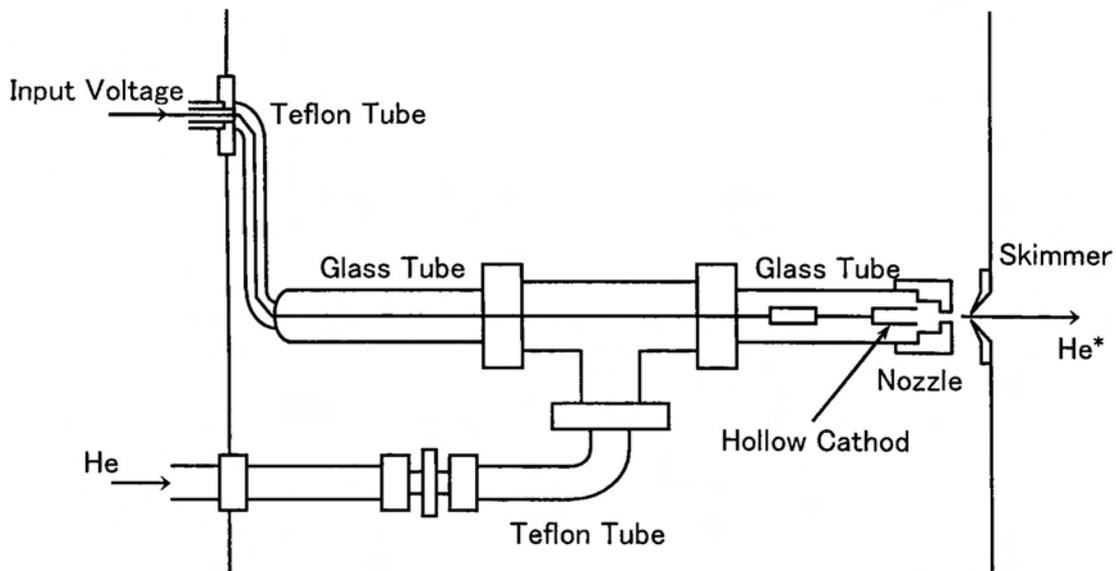


図 3-1. 準安定原子生成源の概略図

ここで、放電のプロセスについて述べる。自続放電を引き起こすには、加速された電子が希ガス分子に衝突し、イオン化することが必要である。その為には、一定空間内で電子が衝突して電離しうるだけの希ガス分子密度があることと、衝突の際に希ガス分子が電離可能なエネルギーを持つまで、電子を加速できるだけの平均自由行程が

ある事が重要になってくる。つまり、十分に加速できるだけの平均自由行程があっても、希ガス分子に衝突しなければイオン化できないし、希ガス分子に衝突しても平均自由行程が十分でないとイオン化することができない。これらの事から、ヘリウムガス圧  $p_0$  と放電開始電圧  $V_s$  の関係が非常に重要であり、

$$V_s = F(p_0 d)$$

というパッシェンの法則が近似的に成り立つ[80]。

本実験では放電電圧 300~400V、放電電流 60mA、放電管上流部のヘリウムガス圧力  $6.0 \times 10^{-2}$ Pa の条件でグロー放電を行なっている。基本的には放電電流が大きいほうが準安定原子の生成量が多くなり、He ガス圧が高い方が原子間の衝突が増えることにより準安定原子の生成量は増える。しかし、He ガス圧が低いほうが測定チャンパー側に流入し試料表面を汚染する確率は低くなる。以上のことを踏まえると、放電開始後は放電電流を大きく、He ガス圧を小さく保つ事が最良の策となる。

### 3-1-2. 熱陰極型パルス放電

図 3-2 に熱陰極パルス放電による準安定原子生成源の概略図を示す。ヘリウム準安定原子源は、コイル状に巻いたタングステンフィラメント、グリッド、ディフレクタ、He ガス導入源、TMP と RP による差動排気系で構成されている。フィラメントとグリッド間の距離は 1~2mm 程度で、この 2つを配した単管に He ガスを導入する。He ガス雰囲気中でフィラメントにより放出された熱電子をグリッドで加速し、電子衝突を起こすことで  $\text{He}^*$  を生成している[67]。放電条件はフィラメント電流 3A、グリッド電圧 100V、放電電流 60mA、ガス導入部上流側の He ガス圧力  $6.0 \times 10^{-3}$ Pa である。この場合も同様にディフレクタによって荷電粒子を除去している。従って、試料表面に入射される原子は  $\text{He}^*$ 、photon、高速中性 He 原子である。第 3-1-1 節で

示した高電圧の放電形式とは異なり、本放電形式の場合は比較的低い電圧での放電となるため、放電領域では低速電子の置換衝突によるスピン変換が起こり、三重項を主成分とした  $\text{He}^*$  を生成する事ができる。また、本実験ではパルス放電で  $\text{He}^*$  を生成するため飛行時間差法により、入射原子をそれぞれの速度によって分離することが可能である。

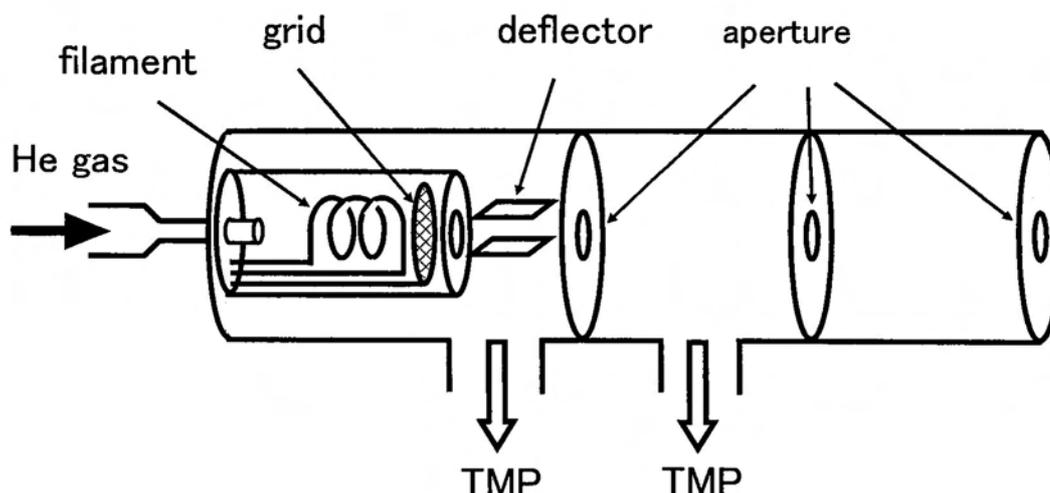


図 3-2. 準安定原子生成源の概略図

### 3-2. パルス放電による飛行時間差法を用いた測定システム

熱陰極パルス放電により photon と準安定原子  $\text{He}^*$  が生成されるが、photon の速度 ( $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ ) に対し  $\text{He}^*$  の速度は約  $10^5 \text{cm/s}$  と低いことから、固体表面までの到達時間の差を利用することで、プローブに  $\text{He}^*$  を用いる MIES 測定と photon を用いる UPS 測定との分離計測が可能となる。また、このように異なった入射粒子を大別するだけでなく、広い速度分布を持った  $\text{He}^*$  の速度を分解した測定も可能である。これは信号を取り込むためのアナライザーのゲートパルスを数十  $\mu \text{sec}$  で区切ることにより、一回の放電により生成された入射粒子を飛行時間により細かく分離し、検出する

ことを示している。このパルス電圧と取り込み信号のタイミングチャートを図 3-3 に示す。入力放電パルスを  $100\ \mu\text{sec}$  とし、パルス電圧の周期を約  $700\ \mu\text{sec}$  とした。図 3-4 に計測システムの模式図を示す。パルスの生成やその周期、信号の読み取りとそのデータ表示は全てコンピュータによって行われる。以上のシステムにより入射粒子の飛行時間による分離が検出可能となった。

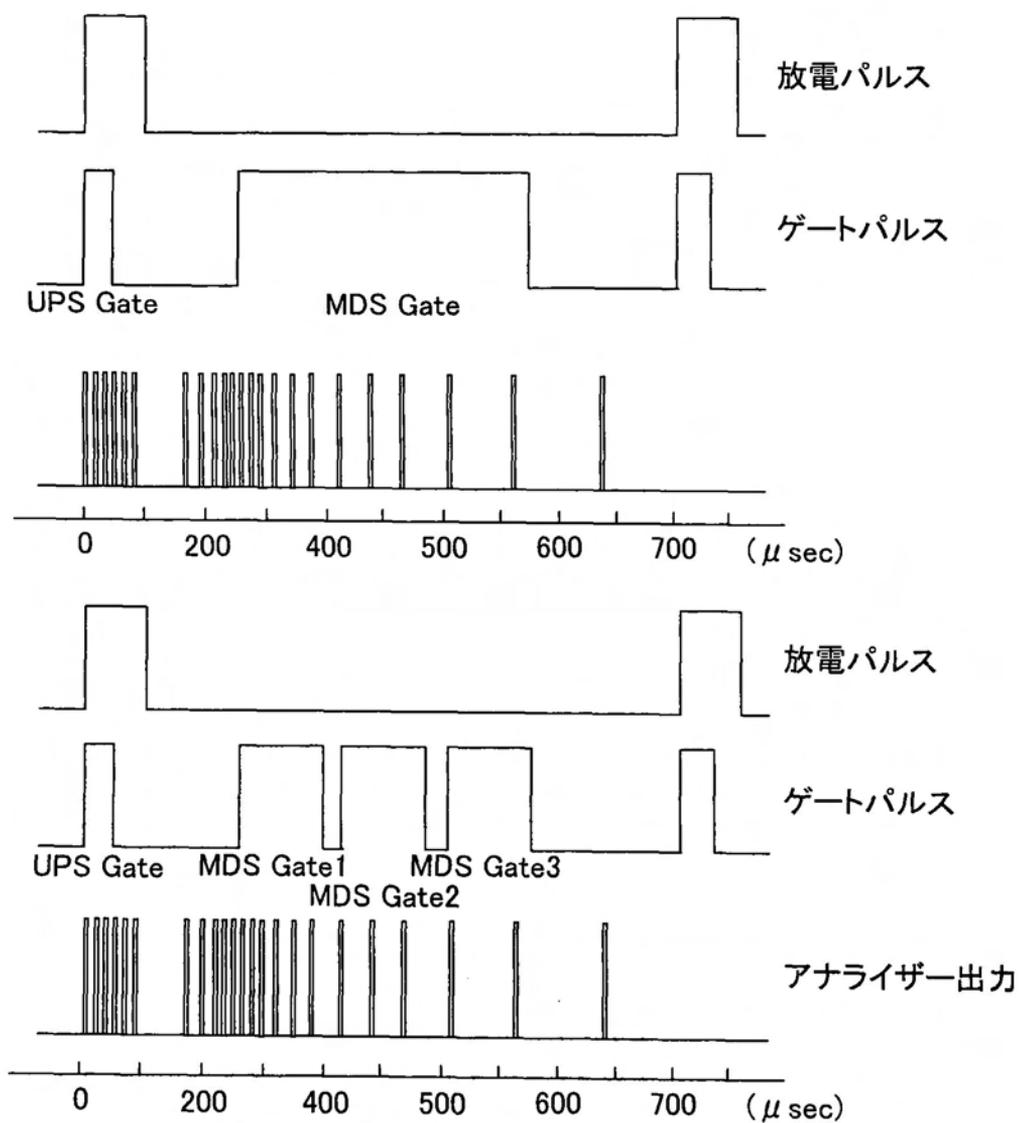


図 3-3. タイミングチャート

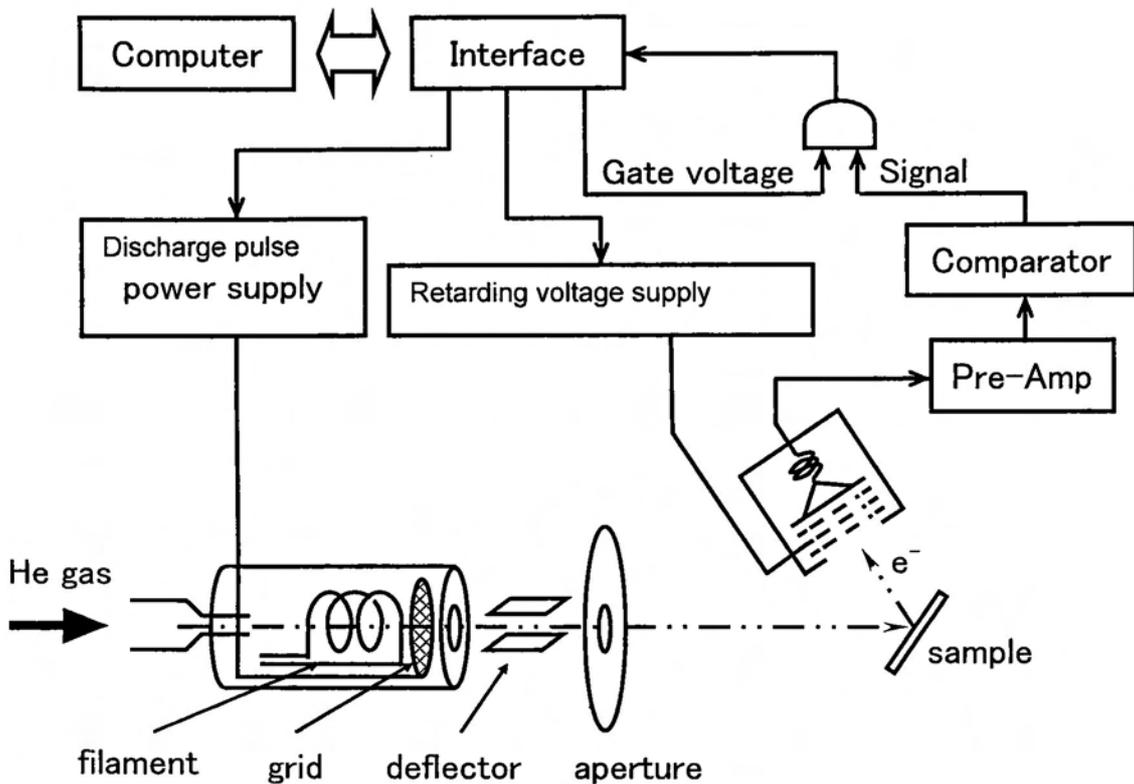


図 3-4. 計測システムの模式図

直流放電を用いる測定においてもパルス放電を用いる測定においても、平行平板静電阻止型のエネルギー分析器を用いており、測定されたエネルギー分布は積分された形になる。チャンネルロン手前に阻止電圧をかけるための Mo メッシュがはってあり、阻止電圧及びチャンネルロン引出し電圧を印可する事で検出される。試料電圧を  $-15\text{V}$  に固定して、阻止電圧は  $0.3\text{V}$  刻みとし、 $-5\text{V}\sim-40\text{V}$  の範囲で測定を行った。スペクトルはこの測定プロセスを数十回繰り返すことでカウント数を増やし S/N 比を上げている。阻止電圧の刻みを小さくすると分解度は上がるが、カウント数が減少するため、精度良いスペクトルを得るためには測定時間がよけいにかかってしまう。しかし、測定時間を延ばすと表面汚染という問題が出てくる。以上のような時間とカウント数の兼ね合いという点で阻止電圧の刻みを  $0.3\text{V}$  とし測定時間を 30 分程度とした。

### 3-3. 実験方法

実験装置の概略図を図3-5に示す。超高真空チャンバー(ベース圧力:  $1.0 \times 10^{-8}$  Pa)はヘリウム準安定原子源、4枚グリッド低速電子線回折-オージェ電子分光法(Low Energy Electron Diffraction: LEED-Auger Electron Spectroscopy: AES)光学系、平行平板阻止電場型エネルギー分析器、マニピュレータ、アルカリ金属蒸着源、そして酸素ガスおよびアルゴンガス導入源を装備している。真空排気系は、TMP、RP、およびチタンサブレーションポンプ(TSP)で構成されている。MIES実験時のチャンバー内の真空度は $8.0 \times 10^{-7}$  Paであるが、この圧力上昇は準安定原子源にヘリウムガスを導入したことによるものであり、表面清浄度を損なう汚染分子の混入でないことは、長時間にわたる電子分光実験で確かめている。

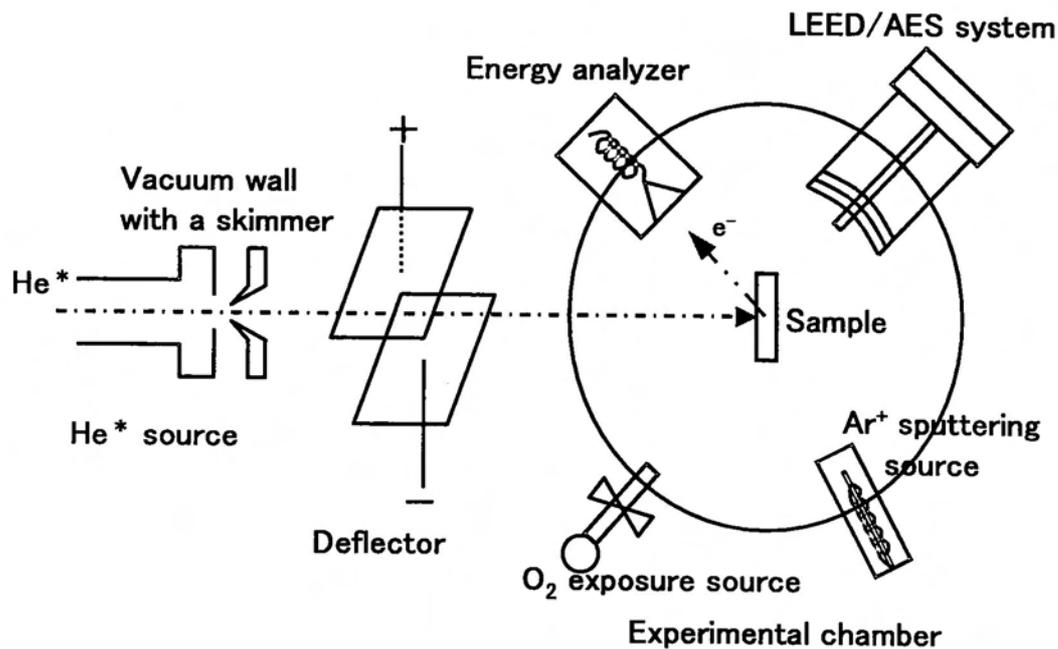


図3-5. 実験装置の概略図

試料はNi(110)単結晶とSi(100)-p型単結晶(抵抗率:約 2  $\Omega$  cm)を用いた。Ni(110)試料は磁化容易軸方向<111>を向く四辺を連ねたひし形の額縁型に切り出されている。これはマコールホルダーに挟み込みタンタル箔で固定した。Si(100)試料は約7mm×15mmに切り出しタンタル箔ホルダーにセットした。タンタル箔は加工しやすく、試料通電加熱時に汚染源にならないことから試料ホルダーの材料に適している。

試料の清浄化は、Niの場合、Ar<sup>+</sup>スパッタリングと熱電子衝撃型アニーリングを繰り返すことで、またSiの場合、Ar<sup>+</sup>スパッタリングと通電加熱(フラッシングとアニーリング)を繰り返すことで得ている。また、これらの清浄表面における構造を低速電子線回折(LEED)パターン(Ni(110): (1×1), Si(100): (2×1))により観察した[35-37,81]。

アルカリ金属蒸着のために、SAES Getter社製の蒸着源を使用した。直接通電加熱することで純粋なアルカリ金属の蒸気を得ることができる。MIESスペクトルのCs-6sピーク強度変化をCs蒸着量のモニターに利用した。実験は室温にて行った。アルカリ金属自体非常に活性なので、アルカリ金属被覆率を徐々にあげていくような実験では、真空度の悪化した状態で用いるとそのアルカリ吸着表面が汚染され、その結果単原子吸着層で飽和せず、多層構造を形成していくことがP. Soukiassian等のグループによって報告されている[82-83]。本実験でのアルカリ金属蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-7}$  Pa以下になるように保った。また、ある蒸着量以上でCs-6sピーク強度に変化がなくなった。従って、本実験においては単原子層(monolayer: ML)で飽和吸着したと考えた。

酸素は、バリアブルリークバルブを通じてチャンバー内に導入され、このときの圧力と時間の積から酸素曝露量を見積もっている。

表面の仕事関数変化は、UPSスペクトルの二次電子ピークの低エネルギー側のしきい値を測定し、この値のシフト量から求められる。

### 3-4. ノズル・スキマー型直流放電によるビーム成分分析

直流放電により生成された準安定原子ビームの成分分析を行うため、我々の作製した Stern-Gerlach 実験装置について示す。この実験装置は、準安定原子生成源、ディフレクタ、スピンプラズマ部、Stern-Gerlach 磁石、測定チャンバーから構成されている。

図 3-6 に全体の概略図を示す。

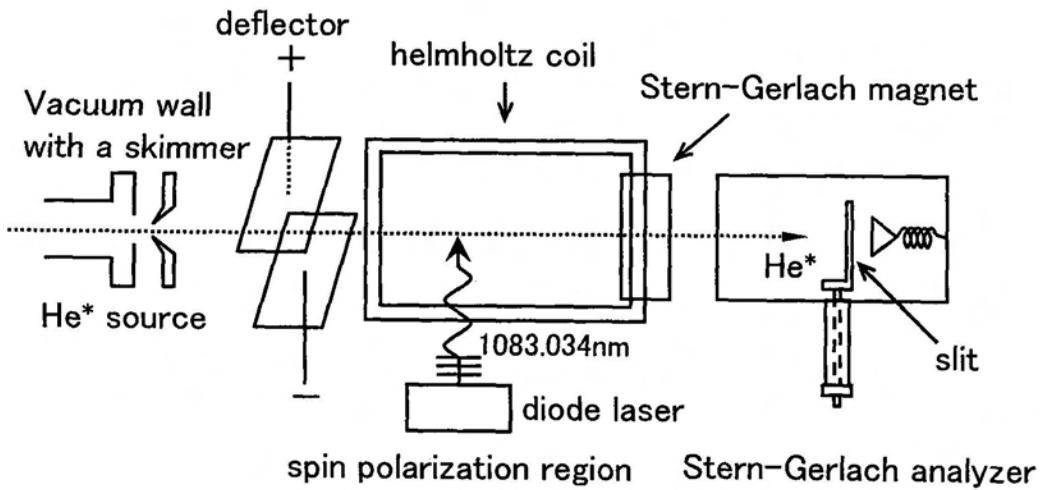
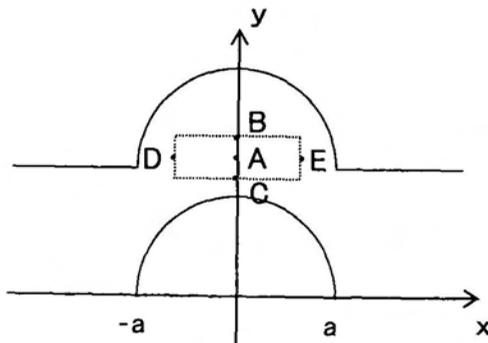


図 3-6. Stern-Gerlach 実験装置

表 3-1. Stern-Gerlach 磁石の磁場分布



点	x[mm]	y[mm]	$B_x$ [KG]	$B_y$ [KG]
A	0.0	6.0	0.0	5.9
B	0.0	6.5	0.0	5.35
C	0.0	5.5	0.0	6.5
D	-3.5	6.0	-3.65	4.24
E	3.5	6.0	3.65	4.24

図 3-7. Stern-Gerlach 磁石の磁場分布

本実験装置では、不均一磁場を作る Stern-Gerlach 磁石内に準安定原子ビームを通すことで以下の図及び表に示すような磁界の影響を受け、磁気量子数ごとにビームの成分分解が行われる。ヘリウム準安定原子は磁気量子数  $m=-1,0,+1$  の 3 つの状態をとる。ここで、Stern-Gerlach 磁石の形状と磁場分布を図 3-7、表 3-1 に示す。

磁石通過後のビームは、アナライザー手前に切ったスリットを直線導入器で可変することによって位置におけるビーム強度を検出し磁気量子数ごとの分布を得ることができる。スリットは  $100\ \mu\text{m}$  程度であり、 $125\ \mu\text{m}$  刻みでスリットを稼動して測定を行う。なお、偏極部から磁石にかけてヘルムホルツコイルを配し、ビームのスピンドirectionに影響する地磁気を低減している。

第 4 章で用いた直流放電により得たヘリウム準安定原子ビームをこの装置で測定した。その結果を図 3-8 に示す。

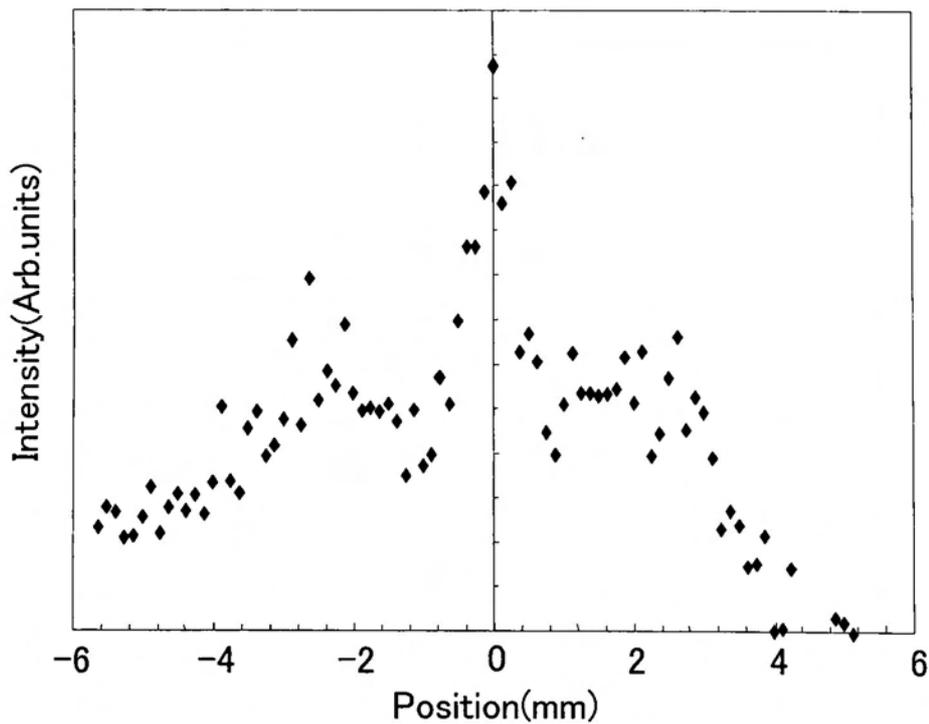


図 3-8. Stern-Gerlach 実験結果

中心(位置 0mm)に鋭いピークと左右対称(位置±2.4mm)に広がったピークが確認できた。位置 0mm の鋭いピークは、磁石による力の影響を受けずにチャンネルトロンまで到達したヘリウム準安定原子(磁気量子数  $m=0$  の  $2^3S$ (三重項)と  $2^1S$ (一重項))と photon の重ね合わさったものである。位置±2.4mm にある二つのピークは、それぞれ磁気量子数  $m=1, -1$  のヘリウム準安定原子- $2^3S$ (三重項)によるピークである。理想的には磁気量子数( $m=0, \pm 1$ )の 3 つの成分が均等にカウントを堆積することが好ましい。しかし、ヘリウム準安定原子は速度分布を持っており、磁石の不均一磁場中を通り抜けるのにかかる時間が異なるために準安定原子に作用する時間も異なる。そのため、位置±2.4mm のピーク付近のスペクトルは広がったものとなっている。それに対し、位置 0mm のピークは不均一磁場に影響を受けないものが堆積しているため、両脇の 2 つに比べてシャープな形状を示した。

ここでヘリウム準安定原子ビームの成分分析を行う。これは、各磁気量子数( $m=0, \pm 1$ )における占有確率を測るものである。各磁気量子数におけるピーク付近の強度分布の面積をそれぞれの原子の個数とし成分分解する。図 3-8 に示した結果から、その比率は 3 つの状態ともほぼ均一になっていた。これより、無偏極状態のヘリウム準安定原子ビーム成分を確認できた。前述したように、一重項状態の準安定原子や photon は不均一磁界の影響を受けないため、中心の  $m=0$  のピークに加算されて検出される。従って、この準安定原子ビームには一重項状態のものや photon の含まれている割合が少なく、非常に高い割合で三重項状態の準安定原子に占められていることが分かる。これは、本研究の最終目標である SP-MIES 測定を行う上で最適なビームが生成できたことを示している。

### 3-5. 半導体レーザーシステムを用いたスピン偏極部

ヘリウム準安定原子ビームに 1083.034nm の波長を持つ円偏光(図 3-9 参照)を照射すると、図 3-10 に示すように  $2^3P_2$  と  $2^3S_1$  間で励起と自然放出過程を繰り返す。この現象を光ポンピング[84-86]と言い、これによってヘリウム準安定原子は磁気量子数  $m=\pm 1$  のどちらかに電子が偏り、スピン偏極化する。ここではこの光ポンピングに必要な波長を安定化するための回路及びシステムを作成し、それを用いた準安定原子ビームのスピン偏極化を目的としている。図 3-11 にスピン偏極部の概略図を示す。

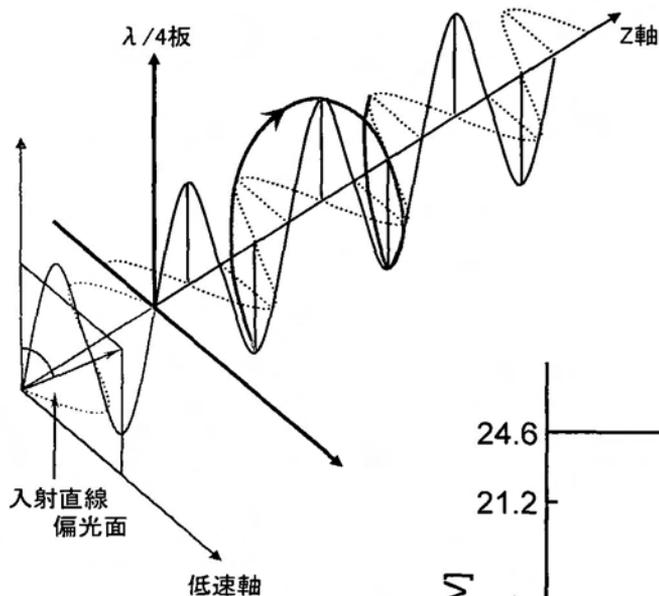


図 3-9. 円偏光の模式図

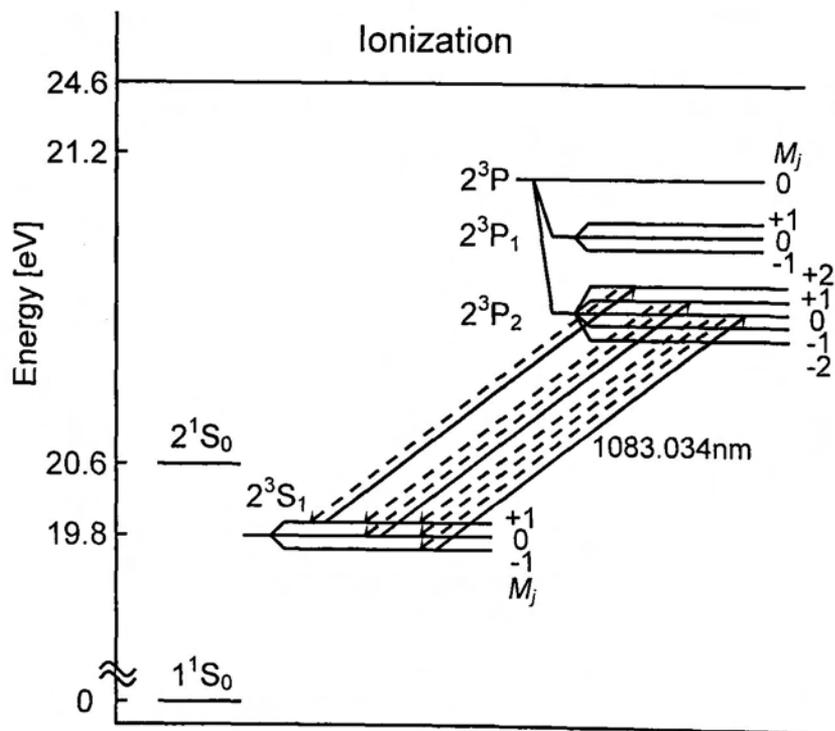


図 3-10. 光ポンピングの原理

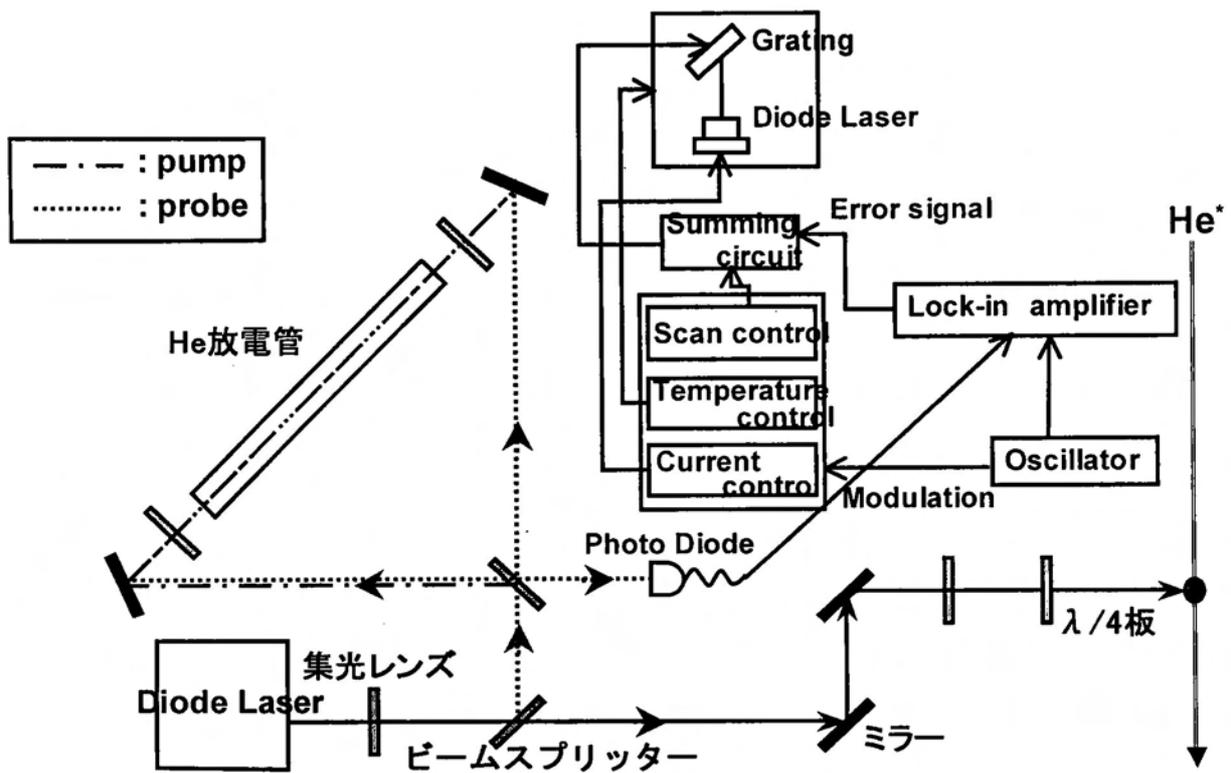


図 3-11. スピン偏極部の概略図

ビームスピン偏極化部は、He 放電管、半導体レーザ、 $\lambda/4$  板・ビームスプリッター等の光学系及び半導体レーザ周波数安定化回路により構成されている。

安定した波長 1083.034nm を持った半導体レーザ光を得るために、周波数安定化回路を作製した。半導体レーザ光をビームスプリッターで分離し、He 放電管内に対向入射することで He の励起に必要な波長(1083.034nm)であれば飽和吸収が起こり、probe 光が放電管内を通過することが出来る。その probe 光をフォトダイオードで検出し、得られた信号をロックインアンプ、加算回路を介し半導体レーザドライバに返すことで周波数安定化を目指した。

この過程で得た放射光を $\lambda/4$ 板に通すことで円偏光の光を作ることができる。ここで得られた円偏光を、ビームに照射することによって光ポンピングが起こり、スピン

偏極される。

$\lambda/4$  板の結晶軸を直線偏光であるレーザー光に対して左に  $\pi/4$  だけ傾けた場合は左回り円偏光、右に  $\pi/4$  だけ傾けた場合は右回り円偏光となる。これは、光が進行方向、磁界、電界と3つのベクトル(但し、磁界と電界のベクトルは直交している)を持ち、この片方のベクトルの位相を  $\pi/4$  ずらす事によって円偏光を得るということを示している。ヘリウム準安定原子のスピンの偏極方向が試料の磁化方向と並行の場合を *minority spin*、反並行の場合を *majority spin* の電子を持つヘリウム準安定原子とする。He\*を *minority spin* に偏極したときは、脱励起過程において He\*-1s 側へ *majority spin* の電子遷移が起きることから *majority spin* による電子状態密度を観測していることになり、He\*を *majority spin* に偏極した場合は *minority spin* による電子状態密度を観測していることになる。このように偏極部では、ヘリウム準安定原子のスピンの偏極化を行い、磁化方向とスピンの偏極方向を定めることで、スピンの偏極準安定原子誘起電子分光測定において選択的に表面におけるスピンの電子状態を抽出することができる。

## 第 4 章

# Ni(110)表面上の酸素吸着

### 4-1. はじめに

1970 年代前半に磁性半導体の研究が、非常に盛んに行われ始めた。磁性半導体とは磁性体としての強磁性的性質と、半導体としての伝導現象や光学的性質を有した物質である。1980 年代後半に磁性金属人工格子の研究が急速に進展した。特に、1988 年に M. N. Baibich 等[87]による巨大磁気抵抗効果の発見が大きなきっかけとなり、電子の電荷とスピンの自由度を使う「スピントロニクス」の研究が始まった。また、ナノスピントロニクスの開拓として 1991 年に F. J. Himpsel 等は金属人工格子におけるスピン依存・量子サイズ効果を逆光電子分光法により確認した[88]。大容量高速の通信・記録・情報処理を必要とする情報産業技術において、従来性能を大きく上回るデバイスの実現が、スピントロニクス分野に期待されている。超高密度磁気記録媒体やトンネル磁気抵抗素子・強磁性体半導体などのスピントロニクス素子・材料の研究開発においては、ナノ構造の評価のみでなく、ナノ領域のスピン計測技術が必要不可欠となる。

このように電子スピンを利用した新たな電子デバイス開発において、表面、吸着物及びメゾスコピック構造の局所的な電氣的及び磁氣的性質の解明は多くの研究者の目指すところである。この要求を満たすのに適した手法として走査トンネル分光法 (Scanning tunneling spectroscopy: STS) が挙げられる[26,89]。これは表面から真空

側へ数Åの位置に探針を置き、試料のフェルミ準位付近の電子状態からの電子をトンネリングで取り出すことにより電子密度及び磁気状態を検出するものである。そのため、探針位置とその付近の原子との相互作用が重要となってくる。また、表面近傍では sp 成分の表面電子状態が真空側へ最も染み出していると思われることから、この成分を効果的に検出している可能性がある。この場合、表面の磁氣的性質を判断する d 軌道のスピン偏極を正確に測定できていないと考えられる。よって、この分光法では電子遷移に関与した表面の電子軌道までは判断できない。このことから、局所電子状態を検出するためには、プローブとして用いる相互作用もまた局所的でなければならぬと言える。従って、本章では最表面における電子状態及び電子密度分布とプローブにおける電子遷移プロセスを明らかにする事を目的とした。

本研究では表面最外層及び吸着原子の電子状態検出に非常に効果的なツールである準安定原子誘起電子分光法(MIES)に注目し、プローブである準安定原子と最表面原子との電子移行の実態を調べた。この手法は、準安定原子と最表面原子との間で電子遷移（電子トンネリング）を起こし、そのエネルギー分析によって表面電子状態密度分布を抽出することができる。

本章では、表面電子スピン状態研究を展望して、強磁性体であるニッケル(Ni)の単結晶表面を選び、その酸素吸着された表面で表面最外層電子状態に関する研究を行った。Ni(110)表面は吸着原子によって幾つかの表面再構成を行うことから最表面の構造観察が幾つか報告されている[35-37,90-94]。しかし、酸素吸着による表面再構成に伴う表面電子状態の変化は明らかにされていない。

本実験ではこの系の課題として、次の2つに注目した。

(1)Ni(110)表面における酸素吸着プロセスを解明する為に、酸素曝露量変化に伴う表面再構成された構造と局所電子状態密度変化、

(2)ヘリウム準安定原子と O/Ni(110)表面の間の電子移行を解明する為に、表面電子状態と電子スペクトルの関係。

こうした酸素吸着プロセスや電子移行の実態を明らかにするために以下の実験を行った。第4-2節では Ni(110)清浄表面に酸素曝露した表面を低速電子線回折(LEED)で観察し、低曝露量での表面再構成された構造の二次元的なモデルを作成した。第4-3節では、まず Ni(110)清浄表面における MIES 測定結果を示し、この表面に酸素を  $5.0\text{L}(1.0\text{L(Langmuir)})=1.0\times 10^{-6}\text{Torr}\cdot\text{sec}\doteq 1.33\times 10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{sec}$ まで曝露した結果を示した。

これらの結果から、酸素誘起による表面再構成と表面電子状態の関係と表面電子状態と電子スペクトルの関係について検討する。以上の結果を第4-4節にまとめた。

## 4-2. Ni(110)表面上の酸素吸着

Ni(110)清浄表面に酸素曝露した表面を LEED で観察した。酸素曝露量は $\sim 5\text{L}$ まで変化させた。また、酸素曝露量の条件は測定チャンバー内を酸素雰囲気中  $3.0\times 10^{-6}\text{Pa}$ の22秒間曝露することで  $0.5\text{L}$ としている。図4-1に清浄表面、 $0.5\text{L}$ 、 $2\text{L}$ 、 $4\text{L}$ の酸素曝露した Ni(110)表面における LEED 観察結果を示す。

これは、酸素曝露量の増加につれて表面構造が再構成していることを示している。図4-1(a)は清浄表面を示す $(1\times 1)$ 構造である。(b)で示された酸素曝露量  $0.5\text{L}$ の場合ではストリークを含む $(3\times 1)$ 構造、(c)の  $2\text{L}$  では $(2\times 1)$ 構造、(d)の  $4\text{L}$  では $(3\times 1)$ 構造と変化していることが分かる。

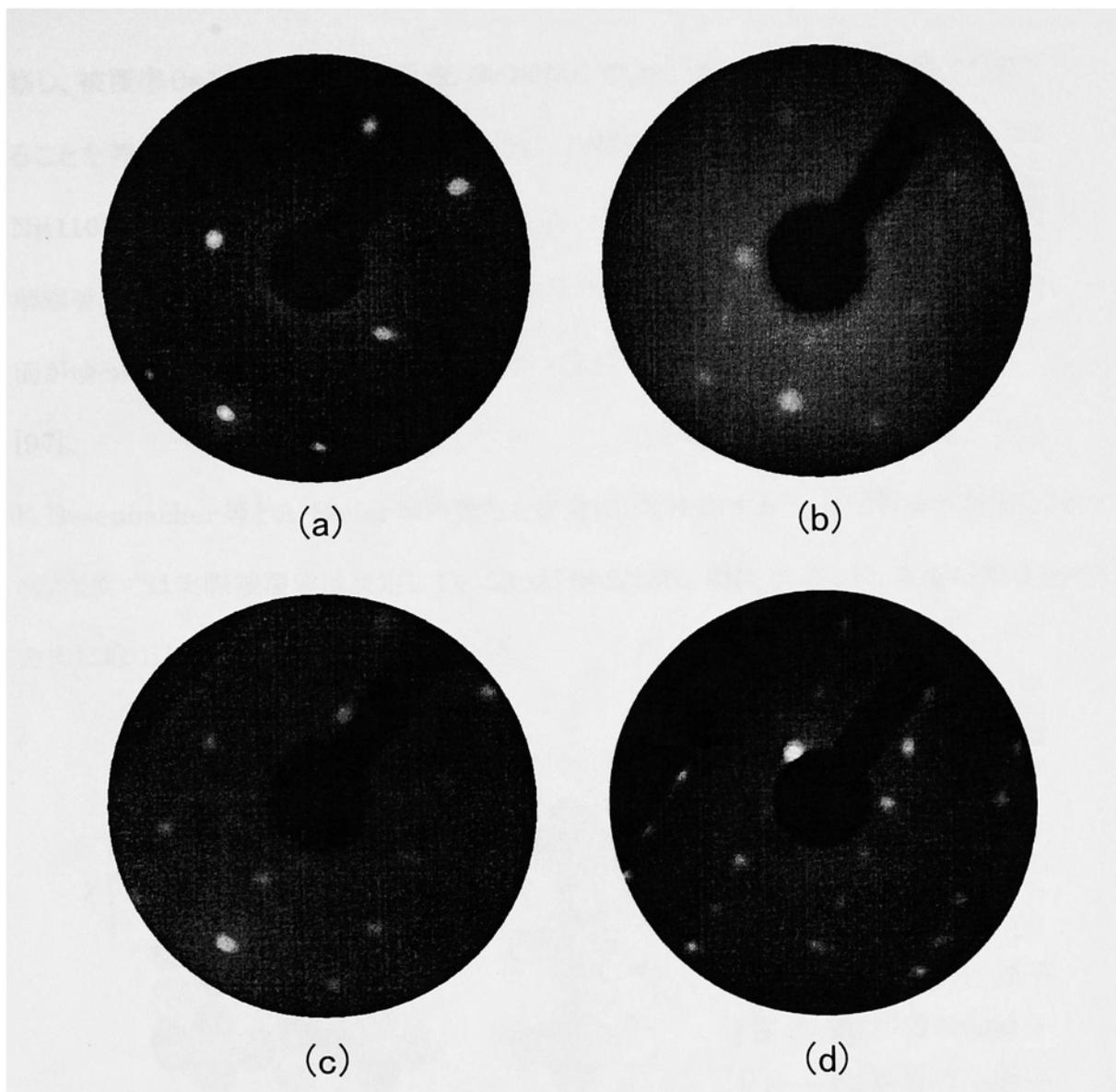


図 4-1. 酸素曝露した Ni(110) 清浄表面における LEED 観察結果

(a) - clean (b) - 0.5L (c) - 1.0L (d) - 4L

酸素吸着した Ni(110) 表面構造の研究については幾つかの報告があり、B. Voigtländer 等や S. Masuda 等によると室温で酸素曝露量  $\sim 0.8L$  で  $(3 \times 1)$  構造、 $0.8 \sim 1.2L$  で  $(2 \times 1)$  構造、 $3.4 \sim 4L$  で  $(3 \times 1)$  構造、 $12 \sim 15L$  で  $(9 \times 4)$  構造になると報告されている [95-96]。P. Pollak 等は O/Ni 表面の  $(2 \times 1)$  構造における酸素吸着モデルを理論的に解析し "added-row" と "missing-row" モデルを提案し、その表面 3 層までの原子配置を示した [36]。また、F. Besenbacher 等は走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて O/Ni(110) 表面を観

察し、被覆率  $\theta=1/3\text{ML}$  で  $(3\times 1)$  構造、 $\theta=1/2\text{ML}$  で  $(2\times 1)$  構造、 $\theta=2/3\text{ML}$  で  $(3\times 1)$  構造になることを報告した [90]。我々の結果はこれらの報告と大体一致している。室温における Ni(110) 表面上の酸素の吸着過程において A. Seiler 等は  $(1) 0<\theta<0.5\text{ML}$  の時に酸素の解離吸着過程、 $(2) \sim 0.5<\theta<2\text{ML}$  の時に結晶核生成と NiO island の成長過程、 $(3)$  Ni 表面がゆっくりと深さ方向に酸素を取り込んでいく過程の 3 つの過程があることを報告している [97]。

F. Besenbacher 等と A. Seiler 等の報告を参考にして検討すると、今回行った実験範囲 ( $\sim 5\text{L}$ ) 程度では実際被覆率は測定していないが  $\theta=2/3\text{ML}$  程度として、Ni 表面が酸素を深さ方向に取り込んでいくことは考えられない。

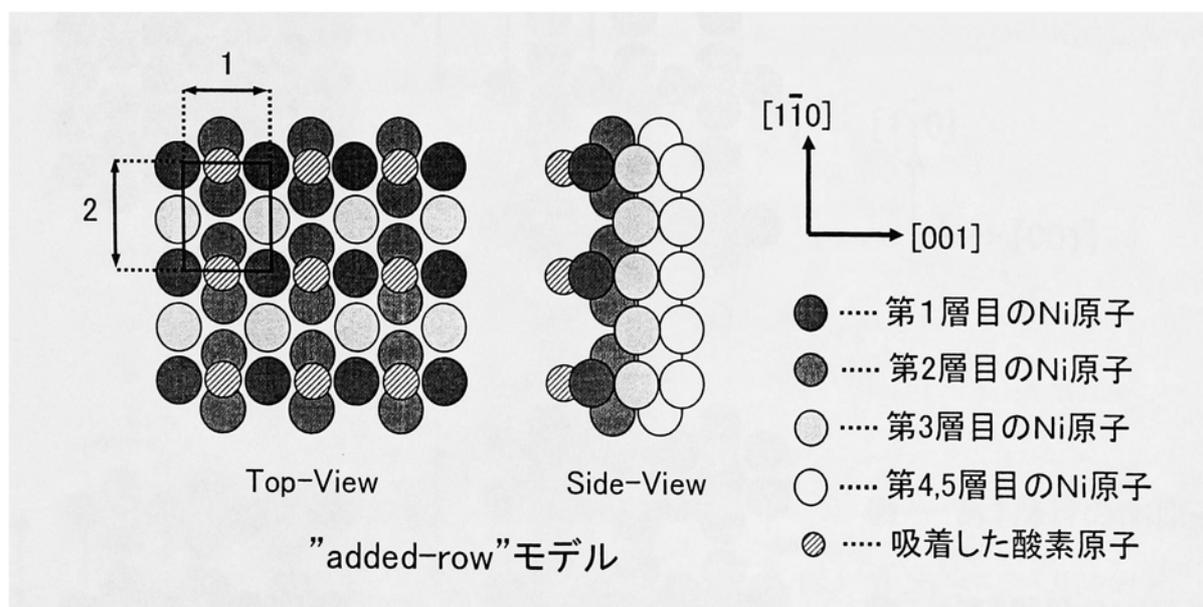


図 4-2. B. Voigtländer 等による酸素吸着モデル  $[(2\times 1)$  構造]

酸素曝露量に伴い LEED 像観察結果が変化した事とこのような報告から Ni(110) 表面上で酸素原子がどのように吸着するかを考察する必要がある。ここで Ni 表面上の酸素吸着では  $(2\times 1)$  構造の構造モデルが幾つか報告されている事に注目した。図 4-2 は B. Voigtländer 等により提案された  $(2\times 1)$  構造の酸素吸着モデルである。これは面方位

$[1\bar{1}0]$ 方向に1列置きにNi原子が存在しない状態となり、 $[001]$ 方向にNi-O-Niと原子鎖を作る事を示した。このモデルは P. Pollak 等は”missing-row”モデルとして提案しており、計算により詳細な原子配置までも示されている。このように $(2 \times 1)$ 構造の構造モデルでは幾つかの報告があるのに対し、 $(3 \times 1)$ 構造のモデルは報告があまりない[35]。本研究では B. Voigtländer 等や P. Pollak 等の提案した $(2 \times 1)$ 構造のモデルを元に、酸素吸着により Ni-O-Ni 原子鎖ができることを考慮して、作製したモデル図を図4-3に示す。

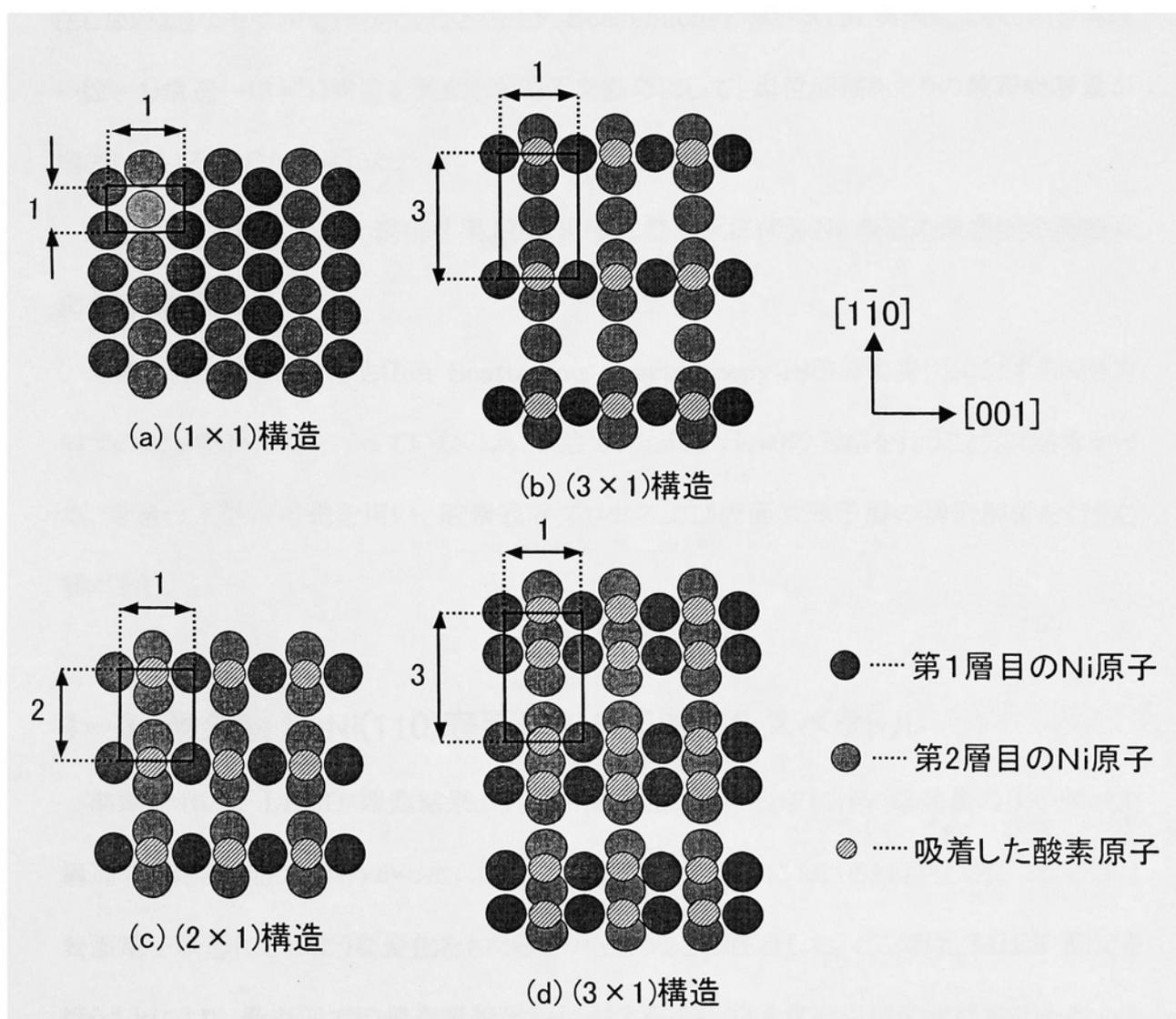


図4-3. Ni(110)表面における酸素吸着モデル図

図 4-3(a)は清浄表面における(1×1)構造を示している。(c)の(2×1)構造は上述した研究者等の提案したモデルを採用した。酸素を5Lまで曝露する過程で、(3×1)構造が2度確認されたことから酸素曝露量の増加に伴う2種類のモデルを示した。0.5Lで観察された(3×1)構造では図 4-3(b)のように面方位 $[1\bar{1}0]$ 方向に2列ずつ Ni 原子が抜けて $[001]$ 方向に Ni-O-Ni の原子鎖を作るモデルを作り、4L以上で観察された(3×1)構造では(d)で示すように $[001]$ 方向での Ni-O-Ni 原子鎖が $[1\bar{1}0]$ 方向に2列できて1列分 Ni 原子が存在しないようなモデルを作った。ここでは F. Besenbacher 等が STM 実験により(3×1)構造→(2×1)構造→(3×1)構造を観察した結果を参考にして、単位面積あたりの酸素吸着量が増加しているモデルを示した。

以上のことから、LEED 観察結果より酸素曝露量変化に伴う Ni 表面の最表面の構造変化を確認した。

今回、イオン散乱分光法(Ion Scattering Spectroscopy:ISS)等の表面に対する深さ方向での構造解析[98]を行っていない為、深さ方向(side-view)の考察を行うことができなかった。今後は上記の手法を用い、酸素吸着プロセス及び表面数原子層の構造解析を行う必要がある。

### 4-3. 酸素吸着 Ni(110)表面における MIES スペクトル

前節で示した LEED 観察結果より、Ni 表面上の酸素吸着に伴い曝露量の狭い領域で構造を変化させることが分かった。よって、本節では最表面における酸素吸着による影響は表面電子状態にどのような変化をもたらすかということに注目した。ここでは、MIES 測定を行うことにより、最表面での酸素吸着過程における局所電子状態密度変化の検出を行った。また、ヘリウム準安定原子と O/Ni(110)表面における電子移行を解明する為に、表面電子状態と電子スペクトルの関係を明らかにする。

我々の測定した Ni(110)清浄表面における MIES スペクトルを図 4-4 に示す。横軸は放出電子の運動エネルギー(eV)で縦軸は電子放出強度を示している。Ni 清浄表面は表面の仕事関数がヘリウム準安定原子のイオン化エネルギーよりも大きいため、共鳴イオン化+オージェ中性化過程により優先的に脱励起する。この過程では、第 2-4 節で示したように、電子スペクトルは表面電子状態密度のコンボリューションを反映していることを念頭において考察を進める。

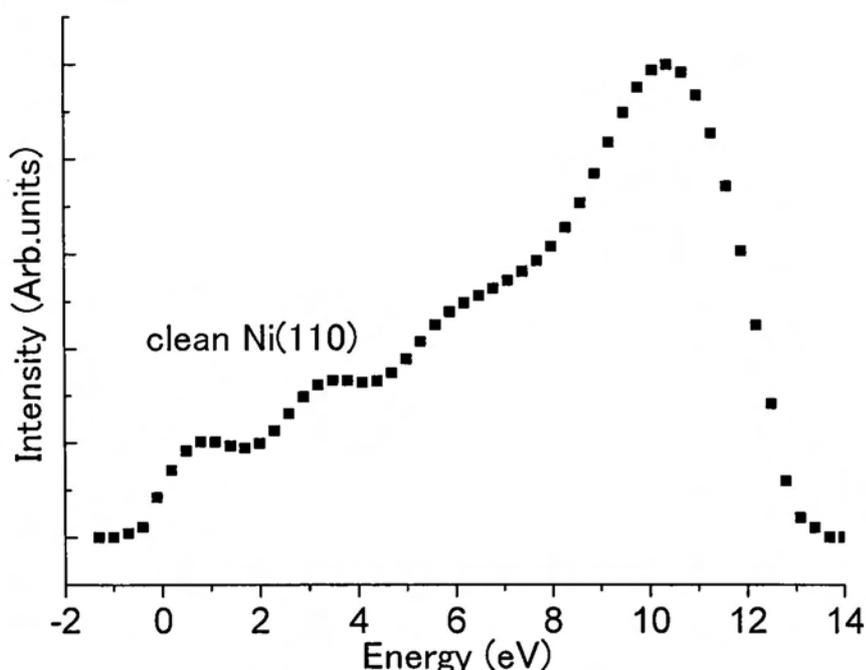


図 4-4. Ni(110)清浄表面における MIES スペクトル

図 4-4 のスペクトルにおいて 10eV 付近にピークが確認できる。これは F. Bozso 等により報告された MIES の結果とピーク位置が一致している[58]。この 10eV 付近に出現したピークがどのような電子遷移過程を経たものなのか考察する為に、H. Krakauer と E. Wimmer により計算された表面第一層の電子状態密度を用いてシミュレーションを行った[99]。H. Krakauer と E. Wimmer により計算された電子状態密度(Ni-3d 成分と Ni-sp 成分に投影された部分電子状態密度(partial density of

states)とそれぞれのコンボリユーションの結果を図4-5,4-6に示す。

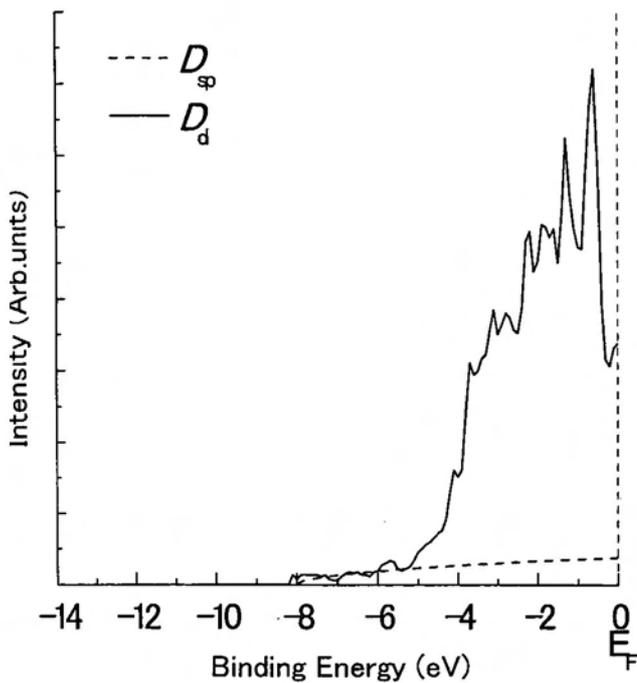


図4-5. H. Krakauer と E. Wimmer により計算された電子状態密度の結果

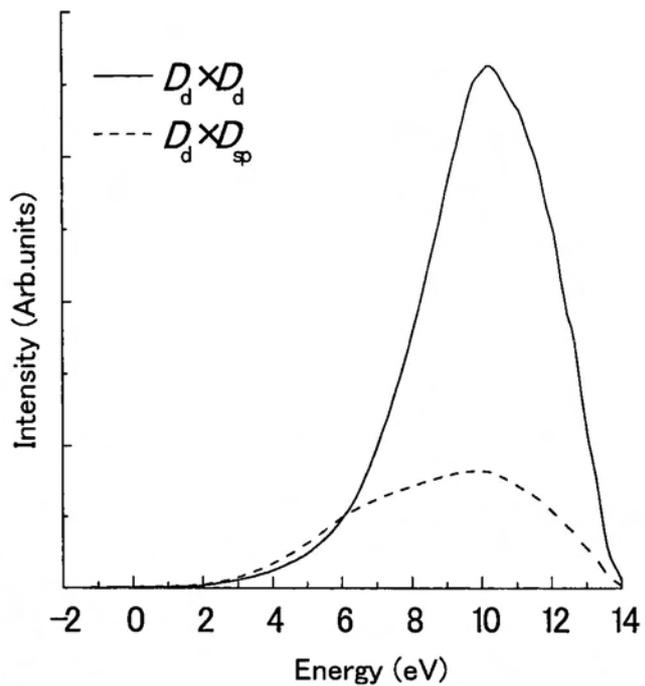


図4-6. Ni-3d,sp 成分による部分電子状態密度のコンボリユーション結果

コンボリユーションの結果より、表面最上層の Ni-3d 成分による部分電子状態密度 ( $D_d$ )のセルフコンボリユーション( $D_d \times D_d$ )は、 $D_d$  と Ni-sp 成分による部分電子状態密度 ( $D_{sp}$ )のコンボリユーション( $D_d \times D_{sp}$ )よりも非常に大きい強度を示した。このことから、清浄表面におけるスペクトルは Ni-3d 状態の電子が表面に接近してきた  $He^+1s$  へ遷移し、同時に Ni-3d 状態の電子が真空側へ放出された事により得られた結果だと考えた。しかし、これではエネルギー中間領域辺りのスペクトル形状を補う事が出来ない。それ故に Ni-sp 状態の電子の影響を加味する必要があることが分かった。

そこで( $D_d \times D_d$ )と( $D_d \times D_{sp}$ )のそれぞれのコンボリユーション結果に一定の重みをかけて重ね合わせたスペクトルを図4-7に示した。(a)は Ni(110)清浄表面における MIES 測定結果で、(b)は図4-6に示した( $D_d \times D_d$ )に重みをかけたものであり、(c)は

図 4-6 に示した( $D_d \times D_{sp}$ )に重みをかけたものである。 $(D_d \times D_d)$ のスペクトル幅がかなり狭いのに対し、 $(D_d \times D_{sp})$ は低エネルギー側に広がった分布を示している。この(b)と(c)の2つの成分を重ねて(d)に示した。以上の結果から、sp 成分の寄与が非常に大きいことが分かる。He<sup>+</sup>1s 電子と相互作用する電子軌道を考えて場合、Ni-3d 状態よりも真空側に染み出した Ni-sp 状態の方が電子遷移する確率が高いということがこのシミュレーション結果で示唆された。つまり、まず Ni-sp 状態から電子が He<sup>+</sup>1s に遷移し、同時に Ni-3d 状態の電子がフェルミ準位より上のエネルギーに励起されることを示している。

実験結果で低エネルギー側に出現したスペクトルの構造に関しては再現性がないことから、表面から放出されたエネルギーを失った電子が分布したことや放出電子エネルギースペクトルが表面ポテンシャル障壁でカットオフされることによる影響であると考え、ここでは議論できない。

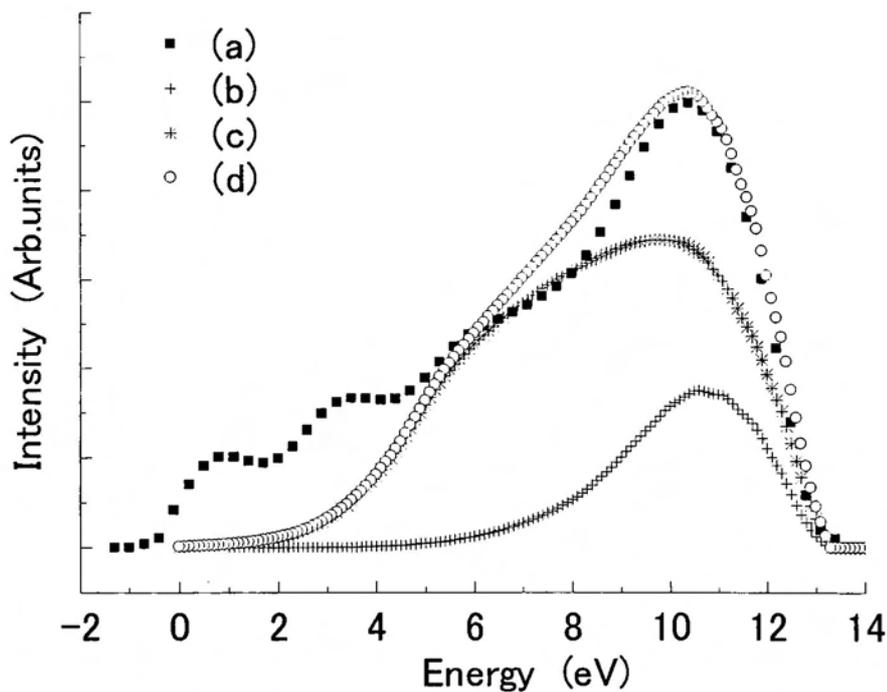


図 4-7. Ni(110)清浄表面における MIES スペクトルとコンボリューション結果

Ni(110)清浄表面に酸素曝露量を~5.0L まで徐々に増加した時の MIES スペクトルを図 4-8 に示す。このように酸素曝露量変化に伴い MIES スペクトル形状が大きく変化していることが分かる。以下にそれぞれの曝露量での MIES 実験結果について考察する。

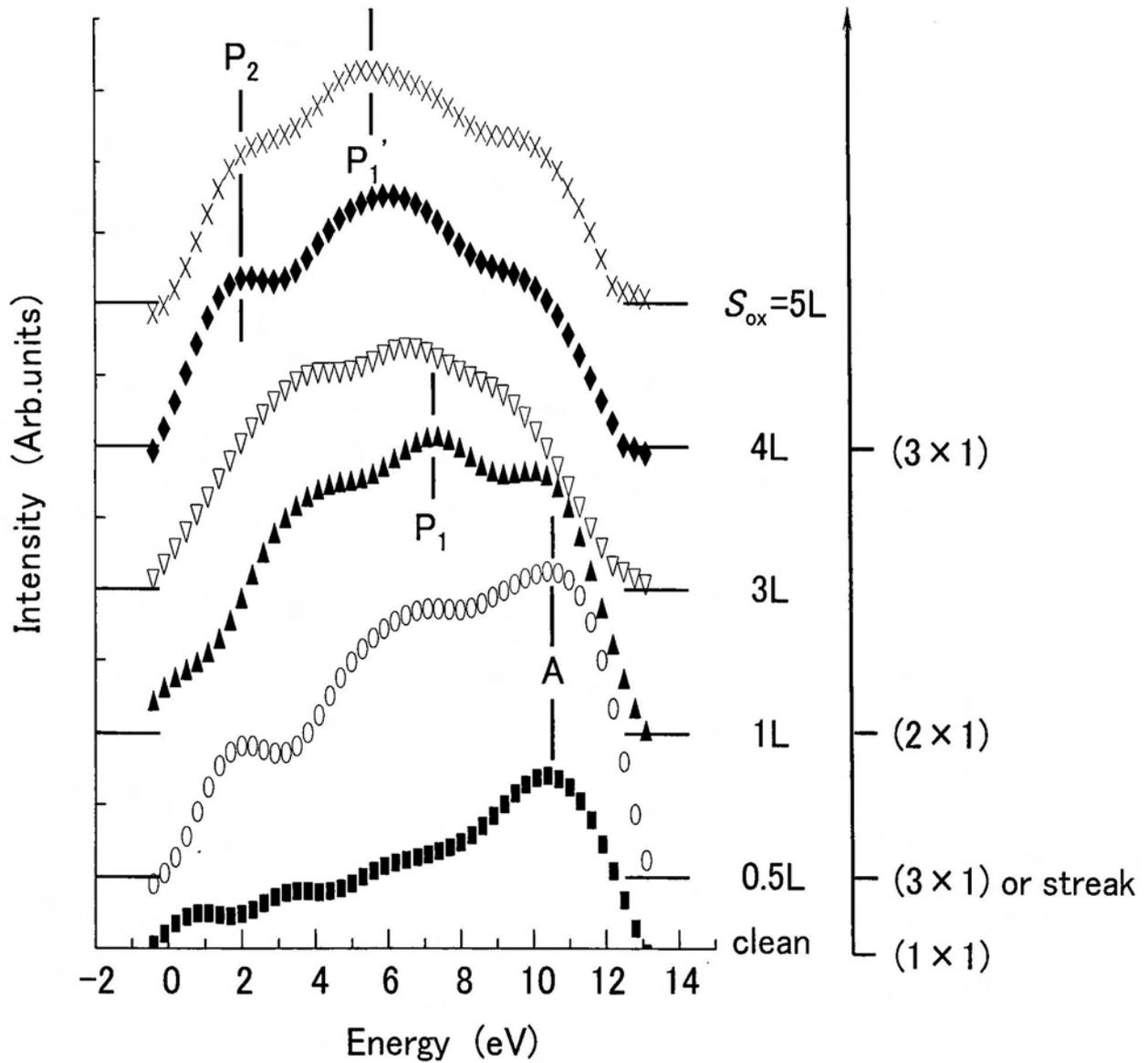


図 4-8. 酸素曝露量変化に伴う Ni(110)表面における MIES スペクトル

Ni(110)清浄表面に酸素を 0.5L 曝露した場合の MIES スペクトルを図 4-9 に示す。

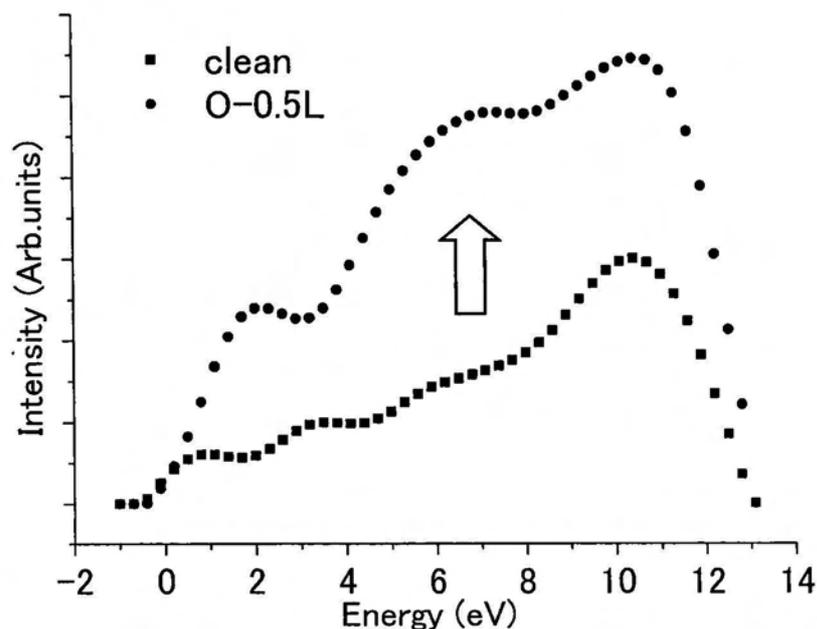


図 4-9. Ni(110)清浄表面に酸素を 0.5L 曝露した MIES スペクトル

この図から、酸素の少量の吸着によって全体の電子放出強度が大きく増加していることが分かる。これは 1 つの準安定原子が接近した時に、共鳴イオン化+オージェ中性化過程で脱励起して 1 個の電子を放出する確率が増加したことを意味している。この現象は次のように考えると説明することができる。スペクトルより Ni-d 電子により誘起したピークの強度変化が小さいことも考慮に入れると、少量の酸素吸着により真空側に染み出した sp 状態が以下に示すような影響を受けたことが考えられる[100]。酸素を非常に低曝露(~0.5L)した表面では初期の酸素吸着により原子配列が(1×1)構造から変化し、Ni-O-Ni 原子鎖を形成しようとする。これにより、自由電子に近い運動のできていた Ni-sp 状態の電子が運動できる空間が狭められる。その結果、これらの電子の運動エネルギーが増加する。言い替えると、Ni-sp バンドの幅がある程度狭められ、フェルミ準位付近の重みが清浄表面の時よりも大きくなる。従って、その状

態の波動関数の真空側への染み出しの程度は大きくなる[101-104]。このような現象はすでにアルカリ金属を吸着した Si(100)表面でも観察されており、初期の酸素吸着段階ではアルカリ金属からの電子放出が増加した[105-106]。

次に、Ni(110)清浄表面に酸素を 1.0L 曝露した場合に注目した。ここではピーク A を含んだ全強度が少し減少している。これは 0.5L の場合よりも表面の酸素原子吸着量が増加したことを示す。つまり表面側に染み出していた Ni-sp 状態の電子が酸素側に取り込まれることの結果と思われる。また、7.4eV 付近に新しくピーク P<sub>1</sub> が出現した。ピーク P<sub>1</sub> がどのような電子遷移過程を経たものなのか考察する為に、このスペクトルを、B. Weimert 等によって計算された O/Ni(110)表面の(2×1)構造での O-2p 電子状態に投影された部分電子状態密度( $D_{\alpha}$ )と Ni-3d 電子状態に投影された部分電子状態密度( $D_d$ )を用いてシミュレートした[100]。酸素原子とニッケル原子の部分電子状態密度とそのコンボリューション結果を図 4-10,4-11 に示す。

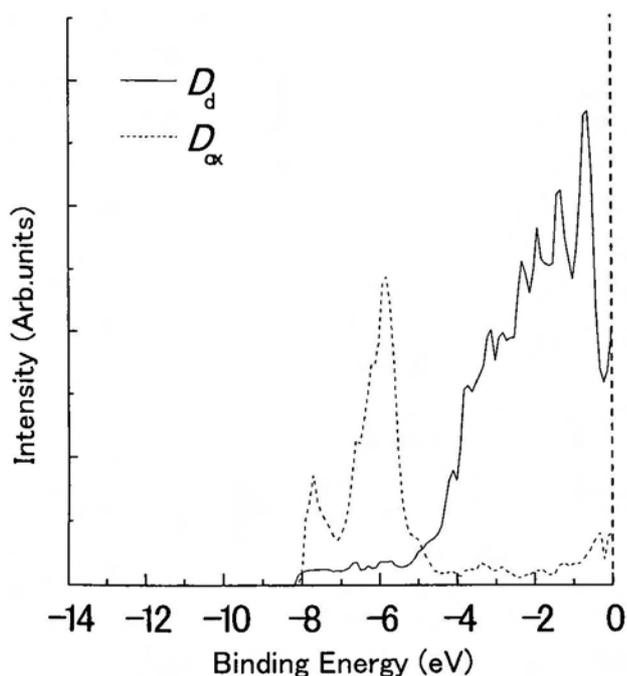


図 4-10. B. Weimert 等によって計算された電子状態密度の結果

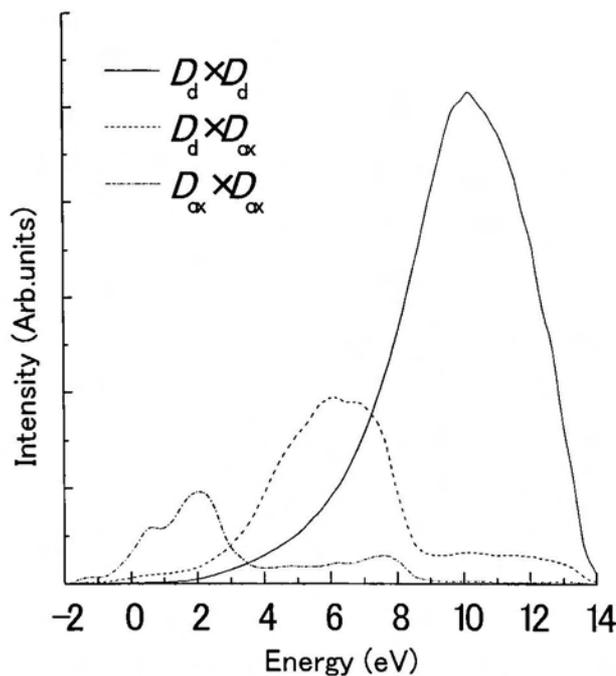


図 4-11. Ni-3d,O-2p 成分による部分電子状態密度のコンボリューション結果

また、Ni(110)清浄表面に酸素を 1.0L 曝露した MIES 実験結果と O/Ni(110)表面の (2×1)構造での O-2p 電子状態と Ni-3d 電子状態に投影された部分電子状態密度を用いてシミュレートした結果を図 4-12 に示す。

白丸で示したものがシミュレーションによるもので、 $(D_{ox} \times D_d)$ と $(D_d \times D_d)$ のそれぞれに重みをかけ校正したものである。この結果は  $P_1$  が Ni-3d 電子と O-2p 電子に関係した原子間オージェ遷移によるピークであることを示している。 $P_1$  の電子遷移の詳細については後述することにする。今回のシミュレーションでは B. Weimert 等によって計算された O/Ni(110)表面の(2×1)構造での Ni 層における局所電子状態密度は H. Krakauer 等により計算された表面第一層の電子状態密度と大体一致していたため、Ni-sp 電子状態を計算に入れずに実験結果との比較を行なった。 $(D_{ox} \times D_d)$ と $(D_d \times D_d)$ の成分のみで結果を十分再現できたことから、酸素を 1.0L 曝露した Ni 表面では O-2p 電子の寄与が増加したと考えた。

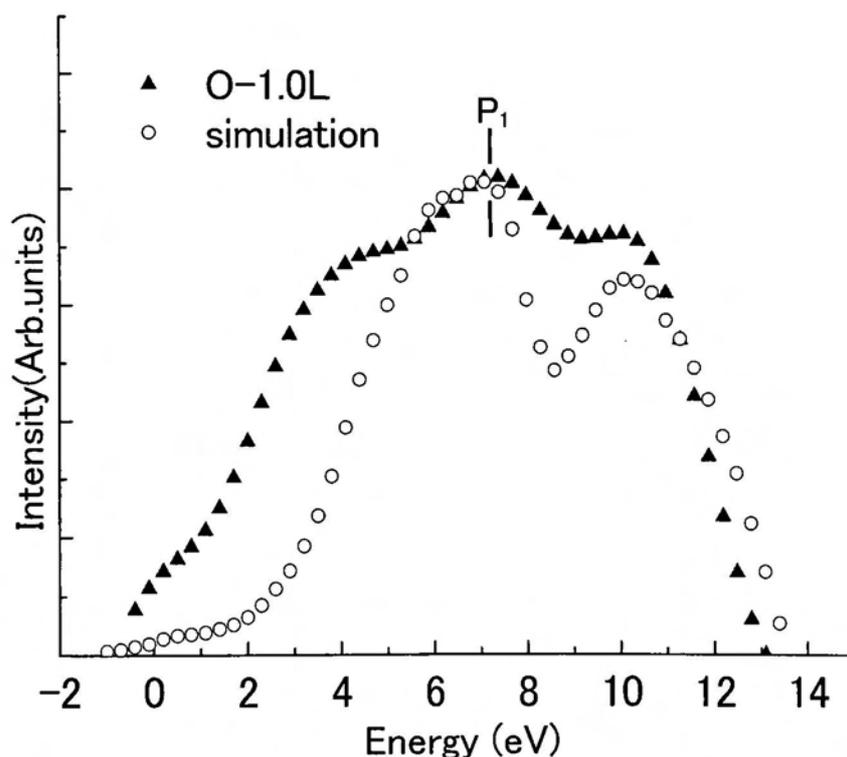


図 4-12. Ni(110)清浄表面に酸素を 1.0L 曝露した MIES スペクトルとコンボリューション結果

酸素を 4~5L 曝露した場合のスペクトルを考察する。O-2p により誘起されたピークの強度は明らかに増加し、 $P_1$  に隣接した新しい構造  $P_1'$  と 2.1eV 付近のショルダー  $P_2$  が出現した。 $P_2$  は図 4-11 で示した O-2p の部分電子状態密度のセルフコンボリューション( $D_{ox} \times D_{ox}$ )のピーク位置とよく一致している。これは O-2p 状態から電子が  $He^+ 1s$  軌道に遷移し、同時に O-2p 状態からフェルミ準位( $E_F$ )より上で電子励起するオージェ遷移をあらわしている。ただし、この低エネルギー領域では、放出電子エネルギースペクトルが表面ポテンシャル障壁でカットオフされることによって肩のような形状(shoulder 的措置)として現れることが他の例でもよく見られるので、 $P_2$  を ( $D_{ox} \times D_{ox}$ )によるピークと断定することはできない。

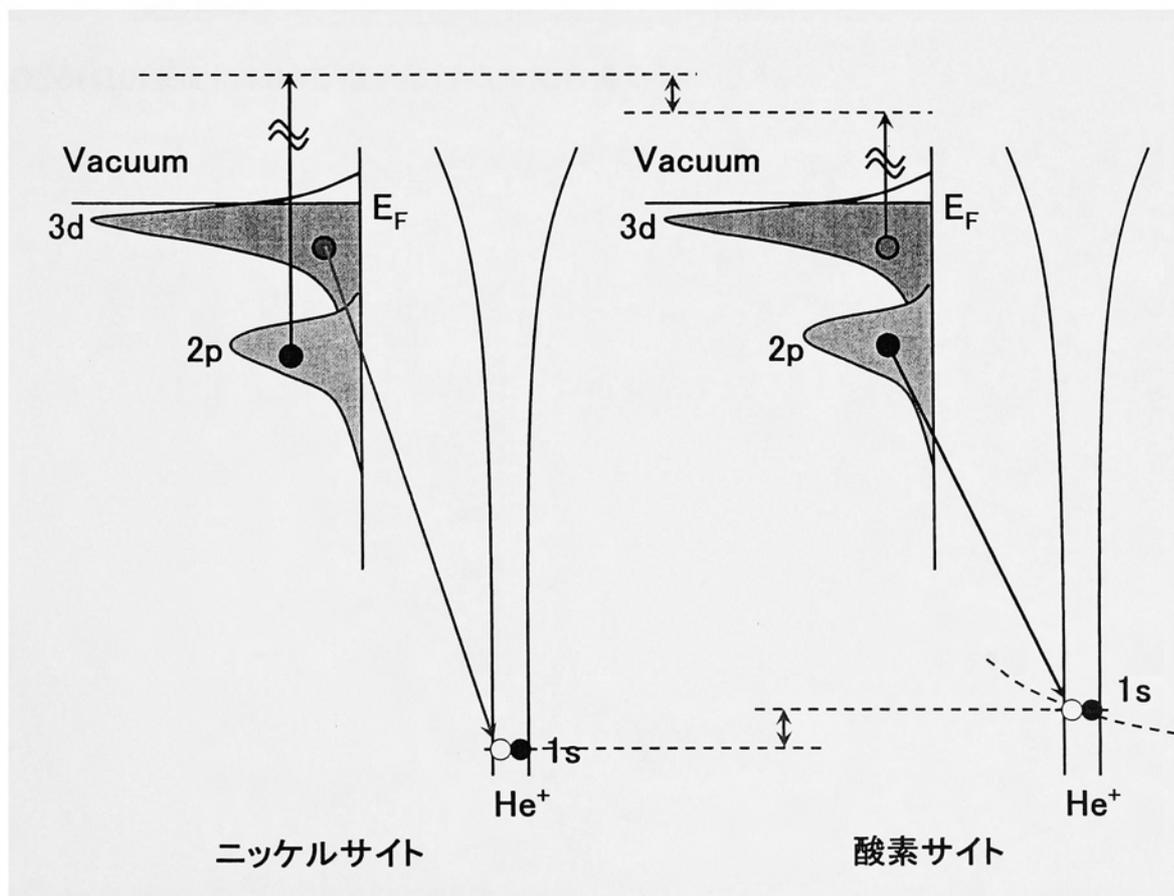


図 4-13. Ni-3d と O-2p 電子状態を模式的に示した遷移図

ピーク  $P_1'$  は AN 過程の起きる初期状態の変化により説明できる(図 4-13 参照)。  
He<sup>+</sup>が表面に吸着した酸素原子サイトに接近したときに、優先的に起きるであろう電子遷移は O-2p 状態から電子が He<sup>+</sup>-1s に遷移し、Ni-3d 状態から電子が E<sub>F</sub> より上に励起される過程である。このとき、He<sup>+</sup>の 1s 状態のエネルギーは O-2p により誘起された状態との反発相互作用により、より高エネルギー側にシフトすると考えられる。それ故、Ni-3d/O-2p/He<sup>+</sup>-1s 状態が関係した(O-2p→He<sup>+</sup>-1s)/(Ni-3d→excited)のオージェ遷移の最終エネルギーは(Ni-3d→He<sup>+</sup>-1s)/(O2p→excited)よりも減少する。このことから  $P_1$  は He<sup>+</sup>がニッケル原子サイトに接近し脱励起した場合のピークに、一方、 $P_1'$  は酸素原子サイトに接近し脱励起した場合のピークに帰属させることができる。このように表面電子状態と電子スペクトルの関係から、ヘリウム準安定原子と O/Ni(110)表面における電子移行の知見を得る事ができた。

#### 4-4. まとめ

本章では、Ni(110)表面上に酸素吸着過程に対し、構造変化と電子状態変化・電子遷移プロセス変化の過程を調べた。最表面における二次元的な周期構造を低速電子線回折で観察し、酸素吸着による表面電子状態の変化とヘリウム準安定原子との電子移行プロセスについて準安定原子誘起電子分光法で観測した。

Ni(110)清浄表面と酸素を 0.5L 曝露した表面では、オージェ中性化の初期電子遷移過程で Ni-3d 状態からよりも Ni-sp 状態からの方が He-1s に遷移する確率が高い。酸素吸着の初期段階では吸着酸素に「せき止め」されることにより Ni-sp 状態電子の運動空間が狭めらる効果により放出電子強度が増大する事が分かった。

酸素を 1.0~5.0L まで曝露した表面では Ni-O-Ni 原子鎖密度の増加に伴い、Ni-sp 状態の重みが抑制され、O-2p 状態の電子が He<sup>+</sup>1s 状態へ遷移する確率が増加した。また、He<sup>+</sup>が表面に接近する先の酸素原子吸着サイトとニッケル原子サイトを区別した局所電子状態密度を検出した。

以上のことから、本章では最表面における Ni-sp 電子の影響や最表面構造変化に伴う表面原子サイトとの電子遷移により局所的な電子状態を抽出し、ヘリウム準安定原子と最表面電子状態の電子移行プロセス及び表面電子状態と電子スペクトルの関係を明らかにした。

## 第 5 章

# Si(100)表面上のセシウム・酸素吸着

### 5-1. はじめに

次世代技術として、固体表面から真空中に電子を効率良く取り出し、その電子を微小な空間で活用・制御する真空マイクロエレクトロニクス技術の構築が追求されている。普通の物質は表面ポテンシャル障壁が高いため、その表面から電子を真空中に取り出すことは容易ではない。そこで、真空中と試料との間に強電界を印加することによりその障壁をトンネル効果で電子を通過させる電界放出型電子エミッターの開発等様々な試みが行われているが、実用的環境下で安定に動作する高輝度かつ高効率な電子放出素子は実現されていない。このことから、電子放出が容易である真空準位が伝導帯の最下端よりも低くなる負性電子親和力(Negative Electron Affinity: NEA)を示す表面に注目した。

シリコン等の半導体表面にアルカリ金属(Na, K, Cs)を吸着すると仕事関数が低下し、半導体の伝導帯に励起された電子は容易に表面から放出される。この効果からアルカリ金属吸着した半導体表面は電子エミッターと成り得る素材である。現在、この材料は光電子増倍管の光電面材料として既に実用化されている。しかし、アルカリ金属吸着原子の原子位置関係や形成されるポテンシャルの形状、吸着における化学的性質などの議論は現在も続いている状況である[107-120]。アルカリ金属原子の吸着し

た表面の最表面電子状態変化の分析は、以前山田等のグループにより行われた [121-128]。彼らは Si(100)表面上に室温でセシウムを徐々に吸着させていき、表面の電子状態変化と仕事関数変化を準安定原子誘起電子分光法(MIES)で調べた。

本章では、各種アルカリ金属吸着表面系の中で最も仕事関数が低下した表面であるセシウム (Cs) を 1 原子層(mono-layer: ML)蒸着した Si(100)表面に注目した。この表面ではアルカリ金属吸着により仕事関数が著しく低下していることから、MIES 測定を行った場合に、4 章で示した共鳴イオン化+オージェ中性化過程(RI+AN)ではなく、オージェ脱励起過程(AD)と自動分離過程(AU)により電子放出されると予想される。このように表面状態の変化に伴い電子遷移プロセスが変化することは、電子放出により得られたエネルギースペクトルの解釈を複雑化することになる。しかし一方、電子遷移プロセスを研究する上では物理的に興味深い系である。スペクトル解釈の複雑性はヘリウム準安定原子と表面局所電子状態の電子移行プロセスを明確にすることで解消されるものと期待される。

本研究ではヘリウム準安定原子の接近に伴う表面局所電子状態変化と脱励起プロセス/電子スペクトルの関係を解明することを目的とした。そこで飛行時間差法準安定原子分光法を用いてヘリウム準安定原子を速度により分離し、He\*入射速度分解モードで放出電子エネルギースペクトルを検出した。このスペクトルの変化と He\*入射速度の関係から、He\*によりモニターする位置での局所電子状態の情報を得ることができる。

以上の観点から表面と入射粒子の間の電子移行ダイナミックスの問題に迫るために以下の実験を行った。第 5-2 節では、準安定原子ビームを飛行時間により分離し本実験で用いる準安定原子の速度依存性を調べた。第 5-3 節では、セシウムを 1ML 蒸着した Si(100)表面を飛行時間差法準安定原子誘起電子分光法で測定した。これに

より準安定原子の速度(表面との距離)の変化と脱励起チャンネルとの相関を検討した。また、この表面に酸素を吸着させることで吸着原子による電子状態と脱励起プロセスの関係を検討した。

これらの結果から、表面局所電子状態変化と脱励起プロセス/電子スペクトルの関係を調べた。以上の結果を第5-4節にまとめた。

## 5-2. 準安定原子ビームの飛行時間分布

ヘリウム準安定原子は熱陰極放電により生成され、Maxwell-Boltzmann分布(熱速度分布)をとる。本研究では、図3-3に示したようなパルス放電方式を用い、放電パルス後ある遅れ時間で表面から放出される電子を検出する事が可能である。この遅れ時間に対する取り込みゲートを区切って放出電子を検出する事で、ヘリウム準安定原子ビームの時間分布を得る事ができる。ヘリウム準安定原子ビームの熱速度分布を検出するにあたって、本当は入射したヘリウム準安定原子のフラックスを直接測る必要がある。検出手法としては、チャンネルトロンに準安定原子を直接入射するしかない。しかしこれとて、準安定原子がチャンネルトロンに入射して脱励起を起こさずに反射してしまう確率も存在するので、絶対的な測定にはならない。ここでは、試料表面からの放出電子量がヘリウム準安定原子の入射フラックスに近似的に比例すると考え、準安定原子生成の放電パルスからの遅れ時間をヘリウム準安定原子の飛行時間として、ヘリウム準安定原子の飛行時間(Time-Of-Flight: TOF)分布と称した。放電パルスを  $40 \mu\text{s}$ 、取り込みゲートパルスを  $40 \mu\text{s}$  で区切り、Si(100)清浄表面及びCs(1ML)/Si(100)表面における放出電子を検出した結果を図5-1に示す。 $0 \mu\text{s}$ を放電開始時とし、横軸は放電パルスからの遅れ時間、縦軸は放出電子強度を表している。実線はSi(100)清浄表面における放出電子の結果を示し、点線はCs(1ML)/Si(100)表

面における放出電子の結果を示した。

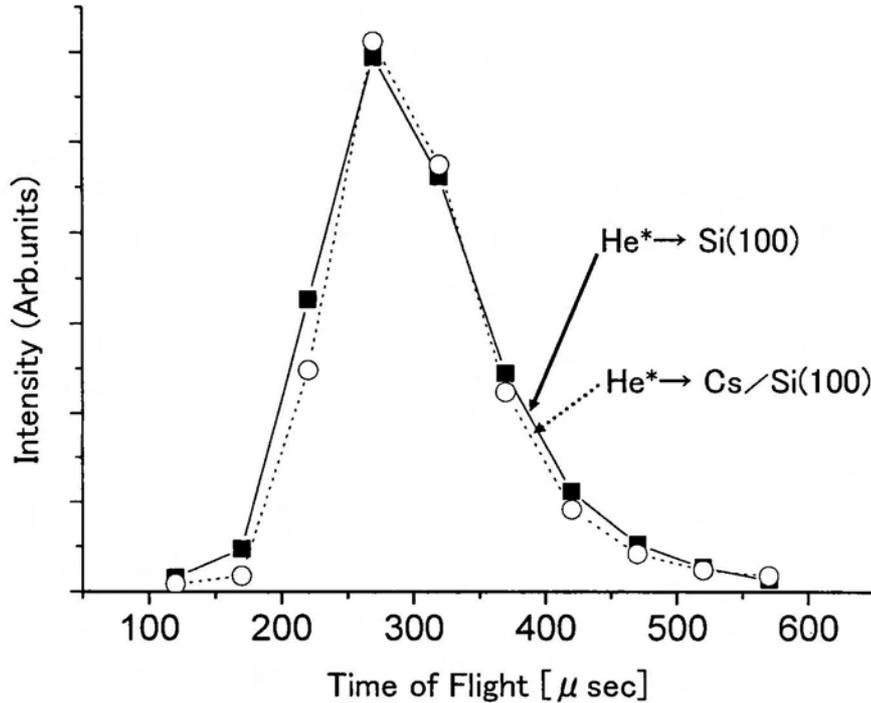


図 5-1. Si(100)清浄表面及び Cs/Si(100)表面における放出電子測定結果

Si 清浄表面では表面の仕事関数がヘリウム準安定原子のイオン化エネルギーより大きいので共鳴イオン化+オージェ中性化過程(RI+AN)過程で脱励起する。Cs を 1ML 蒸着した Si 表面では、後述のように表面の仕事関数が著しく低下したことから、オージェ脱励起過程(AD)と自動分離過程(AU)で脱励起し、脱励起チャンネルが競合したスペクトルを示す[38-41,129-131]。ここでは、まず、1個のヘリウム準安定原子がどんな速度を持って表面に入射されても同じ確率で脱励起して 1 個の電子を放出すると仮定した。脱励起過程に速度依存性がないという仮定は問題であり、脱励起チャンネルの比重が変わる可能性も重なるので、この仮定は厳密には正しくない。また、表面で励起された電子が二次電子を出すようなことがあると入射フラックスの値と放

出電子の量とがずれる。

幾つか問題はあるが、この図のように2つの異なる表面で、飛行時間を分離した放出電子数を測定すると、この様に Maxwell-Boltzmann 分布のような形状を示した[67]。2つの表面では脱励起チャンネルが異なり、RI+AN 過程や AD 過程では二次電子放出も考えられることから、それらの寄与によりスペクトル形状が異なると考えられる。しかし、測定に使われた飛行時間範囲では2つのスペクトル形状はほぼ同一の特徴を示していることから、1個のヘリウム準安定原子を入射すると速度に依存せず1個の電子を放出するという仮定がほぼ成立すると判断した。

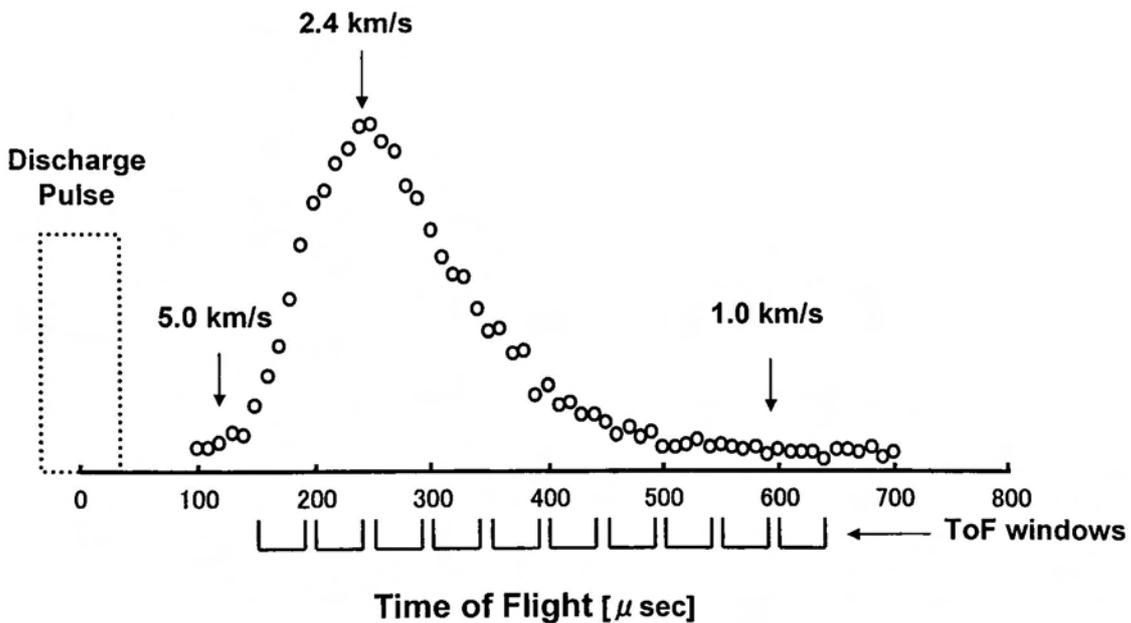


図 5-2. ヘリウム準安定原子の飛行時間分布(Si(100)清浄表面の場合)

図 5-2 に、より短い時間間隔で取り込みゲートを区切りヘリウム準安定原子の飛行時間分布を測定した結果を示した。ここでは、飛行時間分布の理解を簡単にする為に、単一チャンネル(すなわち RI+AN チャンネル)で脱励起すると考えられる Si(100)清浄

表面を用いた。このチャンネルはどの速度でも変わらないと仮定すると、この表面からの放出電子量の時間依存性がヘリウム準安定原子の飛行時間分布(速度分布)と考えられる。この結果、我々の装置からは速い粒子で 4~5km/s、遅い粒子で 1km/s、最も放出電子数が多いのは 2~3km/s の速度を持った準安定原子であることが分かった。次節では、準安定原子の種々な速度(飛行時間)に照準を合わせ、放出電子のエネルギー分析を行った結果を示す。

### 5-3. Cs/Si(100)表面における TOF-MIES 測定結果

Cs を 1ML 蒸着した Si(100)表面から He<sup>\*</sup>誘起により放出された電子を、遅れ時間で区切ってエネルギー分析することにより、図 5-3 に示すエネルギースペクトルを得た。横軸は放出電子のエネルギーを Si(100)清浄表面の真空準位を基準にして測ったもの、縦軸は放出電子数を示す。実際は 1~5km/s の広い速度範囲のヘリウム準安定原子を用いて MIES 測定を行ったが、より速い速度のもの(≒3~5km/s)とより遅いもの(≒1km/s)は、試料への入射粒子数が少なく、放出電子エネルギースペクトルの信号-ノイズ比が悪かったので、ここでは示さない。スペクトルはそれぞれの取り込みゲートでの全放出電子数で規格化した。MIES スペクトルの最大エネルギーは( $E_x - \phi$ )に大体一致している。この表面では仕事関数がヘリウム準安定原子のイオン化エネルギーよりも小さい為、この場合考えられる脱励起過程はオージェ脱励起過程(Auger-De-excitation: AD)と自動分離過程(Auto-Detachment: AU)である。複数の脱励起チャンネルで電子放出が起きる状況下で、ヘリウム準安定原子の速度に依存した放出電子エネルギースペクトルを理解することにより、表面とヘリウム準安定原子間の距離に依存した脱励起チャンネルの相対寄与を明らかにすることができる。

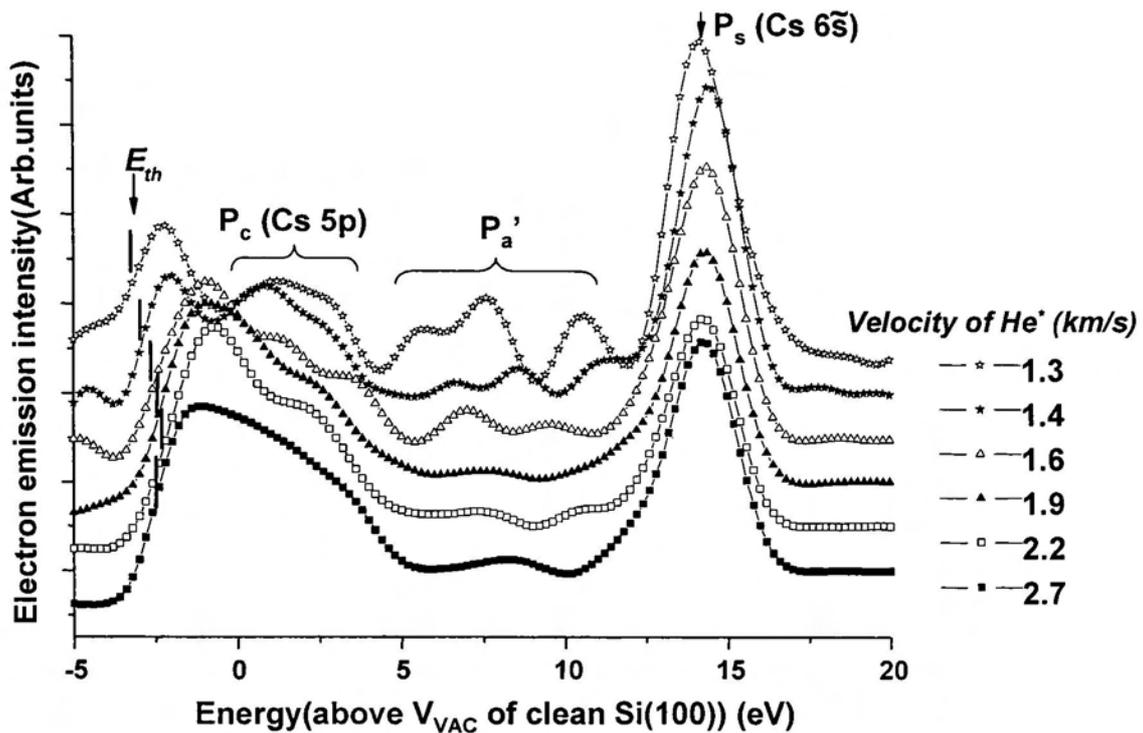


図 5-3 Cs/Si(100)表面における TOF-MIES スペクトル

スペクトル中の大きなピーク  $P_s$  は AD 過程による Cs-6s 状態からの電子放出と AU 過程による  $He^{*+}(1s2s^2)$  のオージェ崩壊による電子放出の寄与を重ねたものであり、2 つの脱励起チャンネルの競合の結果である。

本研究ではスペクトル中に速度によって変化した以下の 3 つの特徴を確認した。

1. 2eV 付近のダブルピーク構造  $P_c$  の強度変化
2. 5~11eV 付近の中間領域でのピーク構造  $P'_a$  の出現
3. スペクトルの低エネルギー側のカットオフ  $E_{th}$  のシフト

第一にダブルピーク構造  $P_c$  は速度の遅い準安定原子での MIES スペクトルで確認される。また、速い準安定原子ではブロードなスペクトルとなりダブルピーク構造は確認できなかった。この構造の起源はヘリウム準安定原子が AD 過程により脱励起し

たときの Cs-5p 状態からの電子放出であることが分かっている[131-134]。この実験結果は、速度が遅くなるにつれて AD 過程が重要な脱励起過程となることを示している。もし、ヘリウム準安定原子が AU 過程で脱励起するならば、このプロセスでは表面接近に伴い He\*の電子親和力準位が下がり、フェルミ準位付近から He\*への共鳴電子トンネリングが優先されるので、スペクトルでは P<sub>s</sub> 付近にのみピークが出現するはずである。よって、0~4eV 付近の高い束縛エネルギーでの電子状態は検出する事が出来ない。固体表面・He\*間の電子遷移の関係より、電子が固体表面→He\*・2s 状態に遷移する確率が固体表面→He\*・1s 状態に遷移する確率よりも高いため、仕事関数の非常に低い表面では AU 過程に比べて AD 過程では脱励起しにくいと考えられる。しかし、He\*がゆっくりと表面に接近してきた場合に、表面からある距離で停滞していると考えたと He\*への共鳴電子トンネリングが起こる前に、AD 過程で脱励起する確率が高くなると考えた。もし、速度が十分高ければ、He\*は AD 過程の起こりやすいこの領域をまぬがれて通り抜け、電子親和力準位が十分下がる距離まで来ることができて、そこで電子トンネリングを受けるであろう。それ故、遅い準安定原子ではオージェ脱励起過程(AD)が優先的な脱励起チャンネルであり、速い準安定原子では自動分離過程(AU)の成分が重要になってくる。

また、5eV 以下の高い束縛エネルギーでは、2.7km/s 付近の十分速い He\*による電子放出スペクトルはブロードな形状を示した。本研究で示すモデルでは速い He\*は AU 過程で優先的に脱励起すると考えたことから、このエネルギー領域の電子放出強度は非常に小さくなり、フェルミ準位付近の Cs-6s によるピークが大きく出現するはずである。しかし、実験結果より、5eV 以下にブロードで且つ大きな放出電子強度をもつ構造(バックグラウンド)を確認した。これは今回示したモデルとは一致せず、現段階ではこのバックグラウンドの出現を説明することができない。これを解明するた

めに、アルカリ金属吸着量を変化させ仕事関数の減少に伴う TOF-MIES 実験を行う必要がある。つまり AU 過程が起こりにくく RI+AN 過程も起こらない程度の仕事関数で測定を行う。これにより速度に依存した He\* の AD 過程における電子スペクトルへの寄与を確認し、本研究のモデルのさらなる裏付けを得ることができるであろう。

Cs-6s の放出電子強度については、この低エネルギー領域の構造を含んだスペクトルの全放出強度で規格化していることから、速い He\* の MIES スペクトルでは抑制された。この強度変化についても、上述した問題が関わっているため現段階では説明することができない。

第二の特徴として速度の遅い He\* では、5~11eV 付近の中間エネルギー領域に幾つかのピーク P<sub>a</sub>' が出現した。しかし、速い He\* では確認できなかった。遅い He\* では AD 過程が優先的に起こる事を前述したが、AD 過程で放出電子を検出するということはこのエネルギー領域に表面側にそれ相当の電子状態がないといけない訳である。しかし、Si 表面第一層の電子の波動関数がここまで伸びているとは考えにくい。ここでは、これらのピークは表面に吸着した不純物原子に起因しているのではないかと考えた。もし不純物として、これが起こった原因としては、この測定に長時間を要していることと、通常のベース真空度が 10<sup>-8</sup>Pa を切る領域まで達していないことが挙げられる。アルカリ金属吸着した Si 表面上のガス分子反応過程は良く研究されており、酸素のようなガス分子では解離がこの表面で促進されることが分かっている [122,130-131]。そこで、この表面に意図的に酸素を曝露した状態の放出電子スペクトル測定を行って、比較検討を試みた。この結果と考察については後述する。

P<sub>a</sub>' のピーク構造は速度の遅い He\* を用いた場合に検出することができた。スペクトル中の P<sub>a</sub>' の出現には AD 過程の優位度が関係している。我々が以前行ったアルカリ金属/Si 表面系での実験では P<sub>a</sub>' を観測することができなかった。このことは、図 5-2

で示したように我々の装置では大部分の  $\text{He}^*$  が 2~3km/s の速度であり、AU 過程が支配的な脱励起チャンネルであることから説明できる。

図 5-3 に現れた第三の特徴は、低エネルギー側のカットオフ( $E_{th}$ )にシフトが起きていることである。 $E_{th}$  は Si(100)清浄表面の真空準位から約 3eV ほど下がったところに位置した。これは、セシウム吸着により表面のポテンシャル障壁が約 3eV ほど減少したことを示している[122]。実験結果より、この  $E_{th}$  が入射  $\text{He}^*$  の速度に依存してゆっくりとシフトしていることが分かった。表面のポテンシャル障壁の高さの変化は、表面電子状態の緩和、すなわち表面近傍の電子密度が再分布することで引き起こされる。Si 表面上のアルカリ金属吸着では、吸着原子から供給された電子はアルカリ金属原子と Si 最表面層の界面付近に局所的に分布し、真空側では電子密度が減少した状態になる。こうして形成された分極によって表面のポテンシャル障壁が引き下げられる[132]。

ところがこの表面に  $\text{He}^*$  が接近すると、 $\text{He}^*$  とアルカリの結合組織に電子が引き寄せられ、最表面における電子分布が乱される。そうすると表面電子分布による分極が弱められて、局所的にポテンシャルが上がる。それ故、図 5-3 に示したように低エネルギー側のカットオフが、速度の速い  $\text{He}^*$  原子で、言い換えると表面によく接近した位置で脱励起する場合に、エネルギーの高い方にゆっくりとシフトするという現象となって現れた、と解釈することができる。

ここで、先程の 5~11eV 付近の中間エネルギー領域に出現した幾つかのピーク  $P_a'$  が何の影響によるものかを考察するために、アルカリ金属吸着した Si(100)表面に酸素を 1L 曝露したときの TOF-MIES 測定の結果を図 5-4 に示す。図には 6~13eV 付近に解離した酸素原子により誘起された電子状態が幾つかのピークとして現れている。これらピークの出現エネルギー位置、及び、 $\text{He}^*$  原子の入射速度への依存性は、

$P_a$ 'に関するそれらの傾向と定性的に一致している。アルカリ金属吸着した Si(100)表面の酸化については、紫外光電子分光法で研究された結果が幾つか報告されている [133-136]。これらの報告では、酸素とアルカリ金属の complex(合成物)により誘起されたピークが、アルカリ金属原子の種類(実測例ではカリウムとセシウム)に依らず、被覆率 $>0.5ML$ では 9.7eV, 7.3eV, 5.2eV 付近で出現する。これは速度の遅い  $He^+$ で測定した我々の MIES スペクトル中の  $P_a$  或いは  $P_a'$ と一致している [133-135]。以上の議論から、図 5-3 の  $P_a'$ の出現の原因の一つの可能性として少量の酸素吸着によるものがあげられることが分かった。

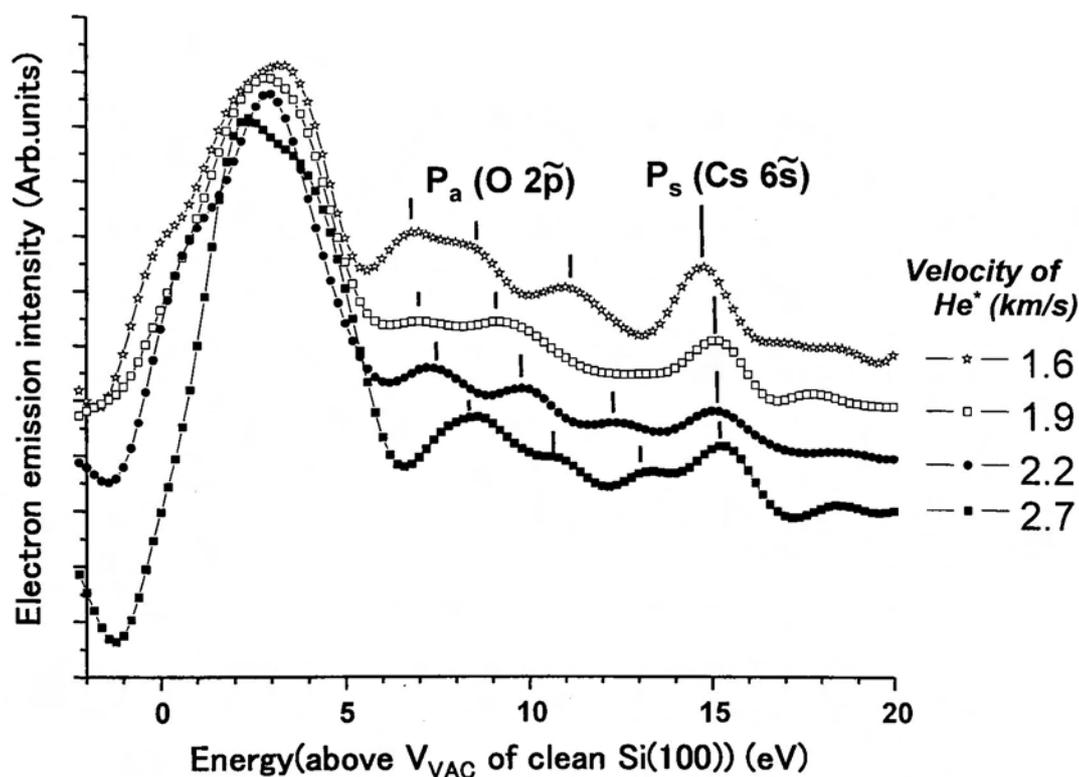


図 5-4 Cs/Si(100)表面に酸素を 1L 曝露した TOF-MIES 測定の結果

MIES による吸着種の電子状態検出では、 $\text{He}^*$ 原子の接近に伴いそれらの束縛エネルギーが表面と  $\text{He}^*$ 間の距離に依存した相互作用ポテンシャルの影響を受ける。W. Sesselmann 等は金属表面上の分子によるこのような効果を研究した[41]。速度の速い準安定原子を用いた場合には遅い原子ビームの場合より更に接近した位置で脱励起するので、酸素の電子軌道が He 準安定原子 2s 軌道との反結合的相互作用で押し上げられ、高いエネルギーの方へシフトすると言う現象が起きた。この様に非常に遅い準安定原子と比較的速い原子ビームとでスペクトルに含まれる情報が違ってくるということを充分考慮する必要があることが分かった。

本研究で  $\text{He}^*$ 原子の速度に依存した脱励起過程の優位度についてモデルを示したが、このモデルでは説明できない点や分からないことを以下に述べる。一つは図 5-4 に示した、 $\text{He}^*$ の速度が速くなるにつれてピーク  $P_a$ が高エネルギー側に大きくシフトしていることである。これは W. Sesselmann 等の様々な吸着物によるピークシフトの報告と比較するとシフトの絶対値が非常に大きなものとなっている。二つめはこの  $P_a$ のピーク強度が単調でなく規則性があるようには思えないことである。これはスペクトルの S/N 比が低いことが原因として挙げられることから、ここでは定量的な問題について議論することができない。低い仕事関数での  $\text{He}^*$ と表面間の相互作用による、より完全な情報を得るために付加的な実験を行う必要がある。今後の課題としては、非常に速い粒子と非常に遅い粒子を用いた場合における測定の問題解決と Cs 吸着量を変えることで異なる仕事関数の表面における TOF-MIES 測定を行い、今回提案した  $\text{He}^*$ 原子の速度に依存した脱励起過程の優位度についてのモデルをより確実なものにしなければならない。

## 5-4. まとめ

Si(100)表面上の Cs 吸着系と Cs-酸素共吸着系の局所電子状態を飛行時間差準安定原子誘起電子分光法を用いて調べた結果、ヘリウム準安定原子の速度に依存して検出される局所電子状態及び脱励起チャンネルの優位度が異なることが分かった。

(1)Cs/Si(100)表面では仕事関数が著しく低下しているため、脱励起チャンネルとしてオージェ脱励起過程と自動分離過程が競合した状態となっている。速度の異なるヘリウム準安定原子を用いることでオージェ脱励起過程と自動分離過程の重みが変わることが分かった。

(2)Cs-5p 軌道の電子放出によるダブルピーク構造は遅いヘリウム準安定原子ではっきりと確認された。これは速度の遅い準安定原子の場合にオージェ脱励起過程が優先的に起こることを示した。

(3)本章で用いたヘリウム準安定原子ビームは Maxwell-Boltzmann 分布のような分布を示し、その大部分は 2~3km/sec の速い速度を持つものだった。この速度では AU 過程が支配的に起こることが分かった。

(4)ヘリウム準安定原子が表面に接近すると、最上表面の電子が準安定原子とアルカリ吸着層の間で再分配される。この現象により表面のポテンシャル障壁が上昇した。

以上のことから、入射するヘリウム準安定原子の速度によって、スペクトルに含まれる情報が違ってくるということが分かった。

## 第 6 章

### 総括

金属及び半導体表面系において準安定原子誘起電子分光法を用いて表面電子状態抽出を行なった結果より、表面とヘリウム準安定原子間における電子移行の実態を解明した。以下に本研究による総括を述べる。

#### (1)O/Ni(110)表面系について(第 4 章)

ヘリウム準安定原子は直流放電により生成し、放電条件を一定とした。Ni(110)表面に酸素曝露を行い、この曝露量を変化することで表面構造及び表面電子状態を変化させた。最表面における二次元的な周期構造を低速電子線回折で観察し、酸素吸着による表面電子状態の変化とヘリウム準安定原子との電子移行プロセスについて準安定原子誘起電子分光法で観測した。

(i)Ni(110)清浄表面と酸素を 0.5L 曝露した表面では AN 過程で Ni-3d 電子よりも Ni-sp 電子の方が He-1s に遷移する確率が高く、酸素吸着の初期段階では表面再構成することにより Ni-sp 電子軌道が狭められ放出電子強度が増大する事が分かった。

(ii)酸素を 1.0~5.0L まで曝露した表面では Ni-O-Ni 原子鎖密度の増加に伴い、Ni-sp 電子を抑制し O-2p 電子が He<sup>+</sup>1s 軌道へ遷移する確率が増加した。また、He<sup>+</sup>が表面に接近し、酸素原子吸着サイトとニッケル原子サイトを区別した局所電子状態

密度を検出した。

以上のことから、本章では最表面における Ni-sp 電子の影響や最表面構造変化に伴う表面原子サイトとの電子遷移により局所的な電子状態を抽出し、ヘリウム準安定原子と最表面電子状態の電子移行プロセス及び表面電子状態と電子スペクトルの関係を明らかにした。

従来の考えでは外来原子と表面側の状態密度の大きい 3d 成分の電子状態との間で電子遷移が優先的に起こるという事であったが、実験結果とシミュレーション結果により表面から真空側に染み出した sp 電子の寄与が大きいことが分かった。これにより、STM や STS では Ni の場合に d 電子のみならず sp 電子による影響を観測している可能性があり、これまでの解釈を改めなければならないかもしれない。酸素吸着は sp 電子による影響を抑制し、表面で結合電子軌道を誘起した。これにリンクした表面構造の変化を確認し、酸素吸着量の変化に伴う表面構造と表面電子状態を関係付けた。また、最表面に露出した原子と外来原子との間の電子遷移プロセスを介した関係を明らかにすることにより、本論文で用いた酸素吸着モデルを補助した。

この系における今後の課題としては、オージェ電子分光法やイオン散乱分光法等を用いて、表面に対する深さ方向での知見を得て、酸素吸着メカニズム及び表面数原子層の構造解析を行う必要がある。また、酸化ニッケルはバルク内では反強磁性的性質を示すことが報告されていることから、ニッケルの酸化過程にわたって最表面のスピ電子状態検出を行い、表面における磁氣的性質と表面電子状態変化とを関係づける必要がある。この目的を満たすのに最も適した手段としてスピン偏極準安定原子誘起電子分光法があり、この装置作製は急務である。

## (2)Cs/Si(100)及び O/Cs/Si(100)表面系について(第 5 章)

パルス放電によりヘリウム準安定原子を生成し、速度の異なる入射原子による表面電子状態抽出を行なった。Cs を飽和吸着した Si(100)表面系と Cs-酸素共吸着した Si(100)表面系の電子状態を、飛行時間差準安定原子誘起電子分光法を用いて調べた。その結果、ヘリウム準安定原子の速度に依存して検出される局所表面電子状態及び脱励起チャンネルの優位度が異なることが分かった。

(i)Cs/Si(100)表面では仕事関数が著しく低下しているため、脱励起チャンネルとしてオージェ脱励起過程と自動分離過程が競合した状態となっている。速度の異なるヘリウム準安定原子を用いることでオージェ脱励起過程と自動分離過程の重みが変わることが分かった。

(ii)Cs-5p 軌道の電子放出によるダブルピーク構造は遅いヘリウム準安定原子ではっきりと確認された。これは速度の遅い準安定原子の場合にオージェ脱励起過程が優先的に起こることを示した。

(iii)本章で用いたヘリウム準安定原子ビームは Maxwell-Boltzmann 分布のような分布を示し、その大部分は 2~3km/sec の速い速度を持つものだった。この速度では AU 過程が支配的に起こることが分かった。

(iv)ヘリウム準安定原子が表面に接近すると、最上表面の電子が準安定原子とアルカリ吸着層の間で再分布される。この現象により表面のポテンシャル障壁が上昇した。

以上のことから、入射するヘリウム準安定原子の速度によって、スペクトルに含まれる情報が違ってくるということが分かった。また、ヘリウム準安定原子の接近に伴う表面局所電子状態変化と脱励起プロセス/電子スペクトルの関係を調べた。またこのスペクトルの変化と速度の関係から、準安定原子により脱励起する位置での局所電子状態の知見を得ることができた。

この系における今後の課題としては、表面の仕事関数を変化させて同様の実験を行なう必要がある。これによって、オージェ脱励起過程や自動分離過程の起きる条件や確率的な問題を解消することができる。また、更に速い粒子と遅い粒子を用いることによって、入射原子と表面間の相互作用がどのように起きるかを解明することができる。本研究では準安定原子ビームを飛行時間により分離することで、一度の測定で検出できる入射原子の個数が少ないという問題が発生する。これは飛行時間を短く区切れば、区切るほど減少することになる。S/Nにも大きな影響を及ぼすので非常に早い粒子と遅い粒子とでは正確な測定ができないのが現状である。測定回数を増やすことでS/Nの問題は低減されるが、入射粒子の数を増加させる方が有効的であるといえる。よって、効率良く準安定原子を生成可能なビーム源を作製する必要がある。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始懇切なる御指導と御助言を賜りました九州工業大学工学部電気工学科教授 西垣 敏 先生に心より厚く御礼申し上げます。

九州工業大学工学部電気工学科教授 並木 章 先生、機能システム創成工学専攻教授 山崎 二郎 先生、機械知能工学科教授 兼田 楨宏 先生には、本論文作製にあたり詳しく御検討頂き、また有益なる御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

また、九州工業大学工学部電気工学科助教授 内藤 正路 先生、石川工業高等専門学校電子情報工学科助教授 山田 健二 先生には博士後期課程を通して御指導、御助言を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

筆者が九州工業大学大学院工学研究科電気工学専攻に在学中、御指導を賜った九州工業大学工学部電気工学科の諸先生方に心から感謝致します。

本研究を進めるにあたり、種々の御助言、御指導を頂いた物質・材料研究機構主席研究員 山内 泰 氏、主任研究員 倉橋 光紀 氏、研究員 鈴木 拓 氏に厚く御礼申し上げます。

本研究の各過程で御協力頂いた九州工業大学工学部電気工学科教務職員 渡邊 晃彦 氏、九州工業大学工学部電気工学科技官 重末 貴寿 氏に感謝致します。

最後に、本研究の各過程で御協力頂いた Soeparto Tandjoeng 氏、園田 修治 氏、杉万 貴久 氏、児嶋 隆志 氏、藤脇 英和 氏、横尾 威一郎 氏、有門 慎也 氏、内野 直喜 氏、亀石 浩太 氏、川原 宏樹 氏他、九州工業大学工学部電気工学科西垣研究室の諸兄に感謝致します。

## 参考文献

- [1] 田中一宜、「ナノテクノロジーの最前線 アトムテクノロジーへの挑戦 1」日経 BP 社 (2001) pp. 14.
- [2] W. Ekardt, “Size effects in the electron properties of hydrogen and helium embedded in small metal clusters: The self-consistent spherical-jellium-particle model”, *Phys. Rev. B* Vol. 37, Num. 17. (1988) pp. 9993.
- [3] S. Ciraci and Inder P. Batra, “Theory of the quantum size effect in simple metals”, *Phys. Rev. B* Vol. 33, Num. 6. (1986) pp. 4294.
- [4] M. G. Burt and V. Heine, “The theory of the workfunction of caesium suboxides and caesium films”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11 (1978) pp. 961-968.
- [5] B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, and H. Haberland, “Evidence for a quantum size effect of the conduction electrons during oxidation of Cs”, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) pp. 1484-1487.
- [6] S. Nishigaki, S. Matsuda, T. Sasaki, N. Kawanishi, H. Takeda, and A. Kawase, ” Potassium and oxygen adsorption on Si(001): local charge state probed with helium metastables”, *Vacuum* 41 (1990) pp. 632-634.
- [7] S. Nishigaki, S. Matsuda, T. Sasaki, N. Kawanishi, Y. Ikeda and H. Takeda, “Metastable de-excitation spectroscopy study on the local valence-electron states of the K/Si(100)2×1 surface”, *Surf. Sci.* 231 (1990) pp. 271-279.
- [8] T. Jamneala, V. Madhavan, W. Chen, and M. F. Crommie, “Scanning tunneling spectroscopy of transition-metal impurities at the surface of gold”, *Phys. Rev. B* 61, (2000) pp. 9990–9993.
- [9] T. Susaki and Maki Kawai, “Effect of reduced hybridization at the surface: Ni-3d photoemission line shape in Ni/Cu(111)”, *Phys. Rev. B* 68 (2003) pp. 113411.
- [10] T. Okuda, K. Sakamoto, H. Nishimoto, H. Daimon, and S. Suga, “Angle-resolved photoelectron spectroscopy of the Si(111)3 x 1-Na surface”, *Phys. Rev. B* 55 (1997) pp. 6762–6765.

- [11] C.A. Papageorgopoulos, J. Cousty and R. Riwan, "Cs adsorption on Si(100)  $2 \times 1$ ", *Vacuum* 41 (1990) pp. 578-579.
- [12] A. Böttcher, R. Grobecker, T. Greber, A. Morgante and G. Ertl, "Exoelectron emission during the oxidation of Na films", *Surf. Sci.* 280 (1993) pp. 170-178.
- [13] N. Itabashi, T. Ono, I. Ochiai, S. Yamamoto and K. Mochiji, "Thermal and Ion-Induced Reactions on a Chlorine-Adsorbed GaAs(100) Surface Studied by Metastable-Atom De-excitation Electron Spectroscopy", *Jpn. J. Apply. Phys.* 34 (1995) pp. 3631-3636.
- [14] N. Bonini and G. P. Brivio, "Theory of metastable deexcitation spectroscopy on simple metals", *Phys. Rev. B* 68 (2003) pp. 035408.
- [15] W. Sesselmann, B. Woratschek, Küppers, and G. Ertl, "Auger neutralization spectroscopy of clean and adsorbate- covered transition-metal surfaces by deexcitation of metastable noble-gas atoms", *Phys. Rev. B* Vol.35, Num.16, (1987) pp. 8348.
- [16] P. Fouquet and G. Witte, "Observation of Metallization Transition of 2D Alkali Metal Films", *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) pp. 360.
- [17] L. Pasquali, S. Suturin, N. Sokolov, G. Selvaggi, S. D'Addato, S. Nannarone, "Electronic properties of CaF<sub>2</sub> nanodimensional islands on Si(001): An MDS and UPS study", *Nucl. Instr. and Meth B* 193 (2002) pp. 474-479.
- [18] F. B. Dunning, P. Nordlander, and G. K. Walters, "Dynamics of metastable-atom deexcitation at metal surfaces", *Phys. Rev. B* 44 (1991) pp. 3246.
- [19] Homer D.Hagstrum, "Ion-Neutralization Spectroscopy of Solid Surface", *Phys. Rev.* 150 (1966) No.2.
- [20] H. D. Hagstrum and G. E. Becker, "Resonance, Auger, and Autoionization Processes Involving He<sup>+</sup>(2s) and He<sup>++</sup> near Solid Surfaces", *Phys. Rev. B* 8 (1973) pp. 107.
- [21] W. Sesselmann, B. Woratschek, J. Küppers, G. Ertl, "Interaction of metastable noble-gas atoms with transition-metal surfaces: Resonance ionization and Auger neutralization", *Phys. Rev. B* 35 (1987) pp. 1547-1559.
- [22] H. Brenten, H. Müller, and V. Kempter, "Formation of Feshbach resonances associated with doubly excited He states in slow collisions of He<sup>++</sup> ions with low work function surfaces" *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) pp. 25-28.
- [23] As review articles, see: G. Ertl and J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH, Weinheim, 1985; Y. Harada and H. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) pp. 1201.
- [24] H. D. Hagstrum, in *Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, edited by L. Fiermans, J. Vennik, and W. Dekeyser (Plenum, New York, 1987), pp. 273.

- [25] M. Kato, V. Kempter and R. Souda, "The spectrum line width observed in electron emission from the autodetachment of the  $\text{He}^*$  ( $1s2s^2; ^2S$ ) formed in collisions of the  $\text{He}^+$  projectiles with low workfunction metallic surfaces", *Nucl. Instr. and Meth. B* 125 (1997) pp. 59.
- [26] S. F. Alvarado, "Tunneling Potential Barrier Dependence of Electron Spin Polarization", *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) pp. 513–516
- [27] S. V. Halilov and H. Eschrig, "Adiabatic spin dynamics from spin-density-functional theory: Application to Fe, Co, and Ni", *Phys. Rev. B* 58 (1998) pp. 293–302.
- [28] David R. Penn and P. Apell, "Theory of spin-polarization metastable-atom-deexcitation spectroscopy: Ni-He", *Phys. Rev. B* 41 (1990) pp. 3303.
- [29] Y. Yamauchi and M. Kurahashi, "Spin-polarized metastable deexcitation spectroscopy study of iron films", *Applied Surf. Sci.* 169-170 (2001) pp. 236-240.
- [30] J. C. Lancaster, F. J. Kontur, P. Nordlander, G. K. Walters, F. B. Dunning, "The dynamics of  $\text{He}^+$  ion neutralization at metal surface: spin dependent studies", *Nucl. Instr. and Meth. B* 193 (2002) pp. 656-660.
- [31] D. L. Bixer, J. C. Lancaster, F. J. Kontur, P. Nordlander, G. K. Walters, and F. B. Dunning, "Spin-dependent studies of the dynamics of  $\text{He}^+$  ion neutralization at a Au(100) surface", *Phys. Rev. B* 60 (1999) pp. 9082.
- [32] Ruqian Wu and A. J. Freeman, "Variation of the spin density at EF with oxygen adsorption: Fe(110) vs O/Fe(110)", *J. Appl. Phys.* 73 (1993) pp. 6739.
- [33] P. Ferro, R. Moroni, M. Salvietti, M. Canepa, L. Mattera, "Surface magnetism oxygen adsorbed on a Fe/Ag(100) films", *Surf. Sci.* 407 (1998) pp. 212-220.
- [34] T. Kinoshita, T. Ikoma, A. Kakizaki, T. Ishii, J. Fujii, H. Fukutani, K. Shimada, A. Fujimori, T. Okane, and S. Sato, "Evidence for Fano interference in spin polarization of the 6-eV satellite in Ni valence-band photoemission", *Phys. Rev. B* Vol. 47, Num. 11. (1993) pp. 6787.
- [35] K. Suzuki, A. Yamane, R. Ozawa, Y. Gunji, K. Higashiyama and H. Fukutani, "Angle-resolved photoemission of oxygen chemisorbed Ni(110) surfaces:  $2 \times 1$ -O(1/2 ML) and  $3 \times 1$ -O(2/3 ML)", *Surf. Sci.* 365 (1996) pp. 248-254.
- [36] P. Pollak, R. Courths and St. Witzel, "Angle-resolved UPS study of the electronic structure of the chemisorption system Ni(110)-p( $2 \times 1$ )O", *Surf. Sci. Lett.* 255 (1991) L523-L528.
- [37] B. Voigtländer, S. Lehwald and H. Ibach, "Symmetry and structure of the reconstructed Ni(110)-( $2 \times 1$ )O surface", *Surf. Sci.* 225 (1990) pp. 162-170.

- [38] R. Hemman and H. Conrad, "New interpretation of Penning spectra from alkali-metal atoms chemisorbed on metal surfaces", *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) pp. 1314.
- [39] S. Nishigaki, N. Oishi, S. Matsuda, N. Kawanishi and T. Sasaki, "Direct evidence of the occupied valence states for adsorbed Cs atoms on the Si(111) surface", *Phys. Rev. B* 39 (1989) pp. 8048.
- [40] S. Nishigaki, S. Matsuda, T. Sasaki, N. Kawanishi, H. Takeda and A Kawase, "Potassium and oxygen adsorption on Si(100): local charge states probed with helium metastables", *Vacuum* 41 (1990) pp. 632.
- [41] W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers and H. Haberland, "Penning ionization electron spectroscopy of molecular adsorbates on Pd and Cu surfaces", *Surf. Sci.* 146 (1984) pp. 17.
- [42] P. Soukiassian, M.H. Bakshi, H.I. Starnberg, A.S. Bommannavar, and Z. Hurych, "Precursor molecular-oxygen state in the initial catalytic oxidation of the InP(110) surface modified by alkali metals", *Phys. Rev. B* 37 (1988) pp. 6496-6499.
- [43] M. Besançon, H. Araghi-Kozaz, R. Landers, and J. Jupille, "The onset of the oxidation of a cesiated GaAs(100) surface", *Surf. Sci.* 236 (1990) pp. 23-28.
- [44] G. Faraci, A. R. Pennisi, and G. Margaritondo, "Catalytic oxidation of the GaAs(110) surface promoted by a Cs overlayer", *Phys. Rev. B* 53 (1996) pp. 13851-13856.
- [45] G. Pirug, O. Müller and H. P. Bonzel, "Detection of residual impurities after the alkali metal enhanced oxidation of Si(100) surfaces by SIMS and Hall effect measurements", *Appl. Surf. Sci.* 70/71 (1993) pp. 644-649.
- [46] T. Abukawa and S. Kono, "Photoelectron diffraction and low energy electron diffraction studies of Cs, K/Si(001) surfaces", *Surf. Sci.* 214 (1989) pp.141-148.
- [47] A. Yoshimori and K. Makoshi, "Beam kondo effect ? - possible anomalous penning deexcitation spectrum", *Solid State Commun.* 74 (1990) pp. 693-696.
- [48] 馬越健次, " 金属表面のペニング分光 ", *日本物理学会誌*, 46 (1991) pp.271-272.
- [49] V. Čermák, "Individual efficiency curves for the excitation of  $2^3S$  and  $2^1S$  states of helium by electron impact", *J. Chem. Phys.* 44 (1966) pp. 3774-3780.
- [50] H. D. Hagstrum, P. Petrie and E. E. Chaban, "Interaction of  $He^+$  and  $Ne^+$  ions with Ni(100)-K and Cu(100)-K surfaces having variable potassium coverage", *Phys. Rev. B* 38 (1988) pp. 10264-10279.
- [51] F. M. Penning, *Naturewissenschaften*, 15 (1927) pp. 818.
- [52] V. Čermák, "Retarding-potential measurement of the kinetic energy of electrons released in penning ionization", *J. Chem. Phys.* 44 (1966) pp. 3781-3786.

- [53] ペニングイオン化の実験的側面に関する総説として、大谷俊介, 福山 力, 「電子・イオン衝撃の電子分光」電子分光(化学総説 No 16) 日本化学会編 (1977) pp. 131-160.
- [54] M. W. Hart, M. S. Hammond, F. B. Dunning, and G. K. Walters, “Spin-polarized metastable-atom deexcitation spectroscopy: A new probe of the dynamics of metastable-atom-surface interactions”, *Phys. Rev. B* 39 (1989) pp. 5488–5491.
- [55] M. Onellion, M. W. Hart, F. B. Dunning, and G. K. Walters, “Spin-Polarized Metastable-Atom Deexcitation Spectroscopy: A New Probe of Surface Magnetism”, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) pp. 380–383.
- [56] M. Kurahashi, T. Suzuki, X. Ju, and Y. Yamauchi, “Spin-polarized metastable-atom deexcitation spectroscopy of Fe/Cu(100) surfaces with perpendicular magnetization”, *Phys. Rev. B* 67 (2003) pp. 024407.
- [57] 菅原実、「気体電子工学」 日刊工業新聞社 (1966) pp. 6.
- [58] F. Bozso, J. T. Yates, Jr., J. Arias, H. Metiu, and R. M. Martin, “A surface Penning ionization study of the CO/Ni(111) system”, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) pp. 4256-4269.
- [59] B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl, and H. Haberland, “Singlet to triplet conversion of metastable He atoms during deexcitation at a Cs-covered surface”, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) pp. 611-614.
- [60] R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, “Electron emission from He<sup>+</sup> interacting with a Cs overlayer on W(110)”, *Phys. Rev. B* 46 (1992) pp. 7315–7318.
- [61] H. D. Hagstrum, in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Eds. R. Vanselow and R. F. Howe, Vol. 10 of Springer Series in Surface Science, (Springer, Berlin, 1988) pp. 341.
- [62] H. D. Hagstrum and T. Sakurai, “Direct observation of wave-function variation outside a solid surface”, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) pp. 615-618.
- [63] W. Sesselmann, B. Woratschek, J. Küppers, G. Ertl, “Interaction of metastable noble-gas atoms with transition-metal surfaces: Resonance ionization and Auger neutralization”, *Phys. Rev. B* 35 (1987) pp. 1547-1559.
- [64] 宮崎栄三、「表面科学の基礎と応用」 フジテクノシステム (1991).
- [65] R. Hemmen and H. Conrad, “New Interpretation of penning spectra from alkali-metal atoms chemisorbed on metal surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) pp. 1314-1317.
- [66] 西垣 敏, “準安定原子脱励起分光： 実験”, *日本物理学会誌*, 46 (1991) pp. 268-270.
- [67] S. Nishigaki, M. Sugihara, M. Ohara, S. Fukui, K. Matsuo and T. Noda, “Time-of-flight separation of secondary electrons due to metastable He and He I photon beams produced by pulsed hot-cathode discharge”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 (1986) L501-L503.

- [68] Y. Harada and H. Ozaki, "Penning Ionization Electron Spectroscopy: Its Application to Surface Characterization of Organic Solids", *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) pp. 1201-1214.
- [69] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann and H. Haberland, "Electron spectroscopy of surfaces by impact of metastable He atoms: CO on Pd(110)", *Surf. Sci.* 121 (1982) pp. 161-180.
- [70] K. Santo, S. Hongo, S. Saito, T. Urano and T. Kanaji, "The difference of the singlet-triplet conversion efficiency between K/Si and K/Ta surfaces through oxidation process", *Appl. Surf. Sci.* 60-61 (1992) pp. 172-177.
- [71] J. Roussel, E. Labois, "Contamination of a beam of metastable helium atoms by fast neutral atoms", *Surf. Sci.* 92 (1980) pp. 561-578.
- [72] Y. Yamauchi, M. Kurahashi and N. Kishimoto, "A metastable helium atom source directly pulsed by a nozzle-skimmer discharge", *Meas. Sci. Technol.* 9 (1998) pp. 531-533.
- [73] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, "Fast helium atom beams generated by pulsing the nozzle-skimmer discharge of a thermal metastable helium atom source", *Nucl. Instr. and Meth. B* 173 (2001) pp. 516-522.
- [74] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, "Metastable helium atom scattering from Ni(110) surface", *Appl. Surf. Sci.* 169-170 (2001) pp. 241-245.
- [75] B. Brutschy and H. Haberland, "A high-intensity beam of metastable helium atoms with good velocity resolution", *J. Phys. E* 10 (1977) pp. 90-94.
- [76] H. Ishii, S. Masuda and Y. Harada, "Metastable atom electron spectroscopy of clean and oxidized Si(111)- $7\times 7$  surfaces: observation of the semiconductor-insulator transition", *Surf. Sci.* 239 (1990) pp. 222-226.
- [77] W. Maus-Friedrichs, M. Wehrhahn, S. Dieckhoff and V. Kempter, "Coadsorption of Cs and hydrogen on W(110) studied by metastable impact electron spectroscopy", *Surf. Sci.* 237 (1990) pp. 257-265.
- [78] L. Pasquali, S. Nannarone, M. Canepa and L. Mattera, "GaAs(110) surface electronic structure by metastable deexcitation spectroscopy", *Phys. Rev. B* 52 (1995) pp. 17335-17341.
- [79] B. Heinz and H. Morgner, "MIES investigation of alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111) and Ag(111) surfaces", *Surf. Sci.* 372 (1997) pp. 100-116.
- [80] 八田吉典、「気体放電」 近代科学社(1968)
- [81] Q.K. Xue, T. Hashizume, J. M. Zhou, T. Sakata, T. Ohno, and T. Sakurai, "Structures of the Ga-rich  $4\times 2$  and  $4\times 6$  reconstructions of the GaAs(001) surface", *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) pp. 3177-3180.

- [82] P. Soukiassian, J. A. Kubby, P. Mangat, Z. Hurych and K. M. Schirm, "Atomic structure, adsorbate ordering, and mode of growth of the K/Si(100)  $2\times 1$  surface", *Phys. Rev. B* 46 (1992) pp. 13471-13479.
- [83] K. M. Schirm, P.S. Mangat, L. Spiess, J. A. Kubby, S. P. Tang, A. J. Freeman, and P. Soukiassian, "Role of impurities in the structure of alkali metal/Si(100)  $2\times 1$  surfaces", *Proceedings of the conference ICFSI-4, Jülich (Germany) 1993*.
- [84] L. D. Schearer, "Advances in Quntum Electronics", (Ed.) J. R. Singer, (Columbia Univ. Press) (1961) pp. 239-251.
- [85] William Happer, "Optical Pumping", *Rev. Mod. Phys.* 44 (1972) pp. 169–249.
- [86] A. Aspect, E. Arimondo, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, and C. Cohen-Tannoudji, "Laser Cooling below the One-Photon Recoil Energy by Velocity-Selective Coherent Population Trapping", *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) pp. 826–829.
- [87] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, B. Greuzet, A. Friederich and J. Chazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) pp. 2472.
- [88] F. J. Himpsel, "Fe on Au(100): Quantum-well states down to a monolayer", *Phys. Rev. B* 44 (1991) pp. 5966.
- [89] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, "Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope", *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) pp. 247.
- [90] F. Besenbacher, I. Stensgaard and L. Ruan J. K. Nørskov and K. W. Jacobsen, "Chemisorption of H, O, and S on Ni(110)", *Surf. Sci.* 272 (1992) pp. 334-341.
- [91] K. Yagi-Watanabe, Y. Ikeda, Y. Ishii, T. Inokuchi and H. Fukutani, "reaction kinetics and mechanism of oxygen adsorption on the Ni(110) surface", *Surf. Sci.* 482 (2001) pp. 130.
- [92] G. Kleinle, J. Wintterlin and G. Ertl R. J. Behm, F. Jona and W. Moritz, "Reconstruction and subsurface lattice distortions in the  $(2\times 1)$ O-Ni(110) structure: A LEED analysis", *Surf. Sci.* 225 (1990) pp. 171-183.
- [93] Y. Uehara, T. Matsumoto, S. Ushioda, "Identification of atoms on the Ni(110)- $(2\times 1)$  O surface by scanning tunneling microscopy (STM) light emission spectra", *Solid State Communications* 122 (2002) pp. 451-453.
- [94] F. Mittendorfer, A. Eichler, J. Hafner, "Structural, electronic and magnetic properties of nickel surfaces", *Surf. Sci.* 423 (1999) pp. 1-11.
- [95] B. Voigtländer, S. Lehwald, H. Ibach, "Symmetry and structure of the reconstructed Ni(110)- $(2\times 1)$ O surface", *Surf. Sci.* 225 (1990) pp. 162-170.

- [96] S. Masuda, M. Nishijima, Y. Sakisaka, and M. Onchi, "Structures of Oxygen-covered Ni(110) surfaces", *Phys. Rev. B* 25 (1982) pp. 863.
- [97] A. Seiler, C. S. Feigerle, J. L. Pena, R. J. Celotta, and D. T. Pierce, "Chemisorption-induced changes in surface magnetism and electronic structure: Oxygen on Ni(110)", *Phys. Rev. B* 7776 (1985)
- [98] Q. T. Jiamg, P. Statiris, T. Gustafsson, P. Häberle and D. M. Zehner, "Ion scattering study of the adatom induced missing-row reconstructions of Ni(110) and Au(113)", *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) pp. 2197.
- [99] H. Krakauer, A. J. Freeman, E. Wimmer, "Magnetism of the Ni(110) and Ni(100) surfaces: Local-spin-density-functional calculations using the thin-slab linearized augmented-plane-wave method", *Phys. Rev. B* Vol. 28, Num. 2 (1983) pp. 610.
- [100] B. Weimert, J. Noffke and L. Fritsche, "Missing-row reconstructed  $O_{p(2\times 1)}$ /Ni(110) and  $O_{p(2\times 1)}$ /Cu(110): an electronic structure study", *Surf. Sci.* 264 (1992) pp. 365-379.
- [101] W. Ekardt, "Size effects in the electron properties of hydrogen and helium embedded in small metal clusters: The self-consistent spherical-jellium-particle model", *Phys. Rev. B* Vol. 37, Num. 17. (1988) pp. 9993.
- [102] S. Ciraci and Inder P. Batra, "Theory of the quantum size effect in simple metals", *Phys. Rev. B* Vol. 33, Num. 6. (1986) pp. 4294.
- [103] M. G. Burt and V. Heine, "The theory of the workfunction of caesium suboxides and caesium films", *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11 (1978) pp. 961-968.
- [104] B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, and H. Haberland, "Evidence for a quantum size effect of the conduction electrons during oxidation of Cs", *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) pp. 1484-1487.
- [105] S. Nishigaki, S. Matsuda, T. Sasaki, N. Kawanishi, H. Takeda, and A. Kawase, "Potassium and oxygen adsorption on Si(001): local charge state probed with helium metastables", *Vacuum* 41 (1990) pp. 632-634.
- [106] S. Nishigaki, S. Matsuda, T. Sasaki, N. Kawanishi, Y. Ikeda and H. Takeda, "Metastable de-excitation spectroscopy study on the local valence-electron states of the  $K/Si(100)_{2\times 1}$  surface", *Surf. Sci.* 231 (1990) pp. 271-279.
- [107] M. C. Refolio, J. M. López Sancho, M. P. López Sancho and J. Rubio, "Local alkali-metal-promoted oxidation of Si(100)- $(2\times 1)$  surfaces: A generalized-Hubbard-model calculation", *Phys. Rev. B* 49 (1994) pp. 2629-2636.

- [108] J. E. Ortega, E. M. Oellig, J. Ferrón and R. Miranda, “Cs and O adsorption on Si(100) 2×1: a model system for promoted oxidation of semiconductors”, *Phys. Rev. B* 36 (1987) pp. 6213-6216.
- [109] E. M. Oellig, E. G. Michel, M. C. Asensio and R. Miranda, “Ultrathin gate oxides formed by catalytic oxidation of silicon”, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) pp. 1660-1662.
- [110] E. G. Michel, E. M. Oellig, M. C. Asensio and R. Miranda, “Alkali-induced oxidation of silicon”, *Surf. Sci.* 189/190 (1987) pp. 245-251.
- [111] E. G. Michel, J. E. Ortega, E. M. Oellig, M. C. Asensio, J. Ferrón and R. Miranda, “Early stages of the alkali-metal-promoted oxidation of silicon”, *Phys. Rev. B* 38 (1988) pp. 13399-13406.
- [112] H. J. Ernst and M. L. Yu, “Local catalytic effect of cesium on the oxidation of silicon”, *Phys. Rev. B* 41 (1990) pp. 12953-12956.
- [113] A. Namiki, S. Suzuki, H. Kato, T. Nakamura, and T. Suzuki, “Dynamical study of alkali promotion of NO sticking on Si(100)”, *Surf. Sci.* 283 (1993) pp. 9-20.
- [114] L. Surnev and M. Tikhov, “Oxygen adsorption on a Ge(100) surface II. alkali metal-covered surfaces”, *Surf. Sci.* 123 (1982) pp. 519-532.
- [115] H. I. Starnberg, P. Soukiassian and Z. Hurych, “Alkali-metal-promoted oxidation of the Si(100) 2×1 surface: Coverage dependence and nonlocality”, *Phys. Rev. B* 39 (1989) pp. 12775-12782.
- [116] H. I. Starnberg, P. Soukiassian, M. H. Bakshi and Z. Hurych, “New aspects in the oxidation kinetics of alkali-metal promoted group IV and III-V semiconductor surfaces”, *Surf. Sci.* 224 (1989) pp. 13-30.
- [117] M. Tikhov, G. Rangelov and L. Surnev, “Interaction of oxygen with Na-covered Si(100)”, *Surf. Sci.* 231 (1990) pp. 280-288.
- [118] M. Kiskinova, M. Tikhov and L. Surnev, “Interaction of oxygen with Si(111) 7×7 and Si(100) 2×1 surfaces modified with small amounts of Cs”, *Surf. Sci.* 238 (1990) pp. 25-33.
- [119] M. Riehl-Chudoba, S. Nishigaki, Y. Huttel, F. Sèmond, Ph. Brun and P. Soukiassian, “O1s investigation of SiO<sub>2</sub>/Si interface formation using an alkali metal promoter”, *Appl. Surf. Sci.* 65/66 (1993) pp. 840-846.
- [120] Q. B. Lu, R. Souda, D. J. O'Connor and B. V. King, “Interaction of oxygen with a Cs-monolayer-covered Si(100) surface”, *Phys. Rev. B* 54 (1996) R17347–R17350.
- [121] S. Nishigaki, T. Sasaki, S. Matsuda, N. Kawanishi, H. Takeda, and K. Yamada, “Charge transfer and promoted oxygen uptake at alkali-promoted Si(100) surfaces studied by Auger deexcitation of helium metastables”, *Surf. Sci.* 242 (1991) pp. 358-364.

- [122] K. Yamada, and S. Nishigaki, "Variation of local charge states and the local electronic potential during oxygen adsorption on a cesiated Si(001) surface probed with helium metastables and oxygen molecules", *Surf. Sci.* 293 (1993) L893-L899.
- [123] K. Yamada, H. Iga, M. Naitoh, and S. Nishigaki, "Interaction of oxygen with alkali metals at the Ge(001) surface studied by metastable deexcitation spectroscopy", *Surf. Sci.* 357-358 (1996) pp. 481-485.
- [124] K. Yamada, and S. Nishigaki, "Oxidation of a Si(001) surface mediated by repetitive adsorption/desorption cycles of Cs: a metastable deexcitation spectroscopy study", *Appl. Surf. Sci.* 99 (1996) pp. 21-26.
- [125] S. Nishigaki, K. Yamada, M. Naitoh, and H. Iga, "A metastable de-excitation spectroscopy study on the oxygenation of alkali-adsorbed Ge(001) surfaces", *Surf. Sci.* 363 (1996) pp. 121-126.
- [126] K. Yamada, S. Nishigaki, and M. Naitoh, "Cs and oxygen adsorption on Ge and GaAs surfaces studied by metastable deexcitation spectroscopy", *Surf. Rev. and Lett.* 5 (1998) pp. 255-259.
- [127] S. Nishigaki, K. Yamada, J. Asanari, and M. Naitoh, "Development of alkali-induced electronic states at GaAs(001) surfaces and their electron-transfer interaction with helium metastable atoms", *Ultramicroscopy* 73 (1998) pp. 223-228.
- [128] K. Yamada, J. Asanari, M. Naitoh, and S. Nishigaki, "Coadsorption of cesium and oxygen on GaAs(001) surfaces studied by metastable deexcitation spectroscopy", *Surf. Sci.* 402-404 (1998) pp. 683-686.
- [129] J. Günster, Th. Mayer and V. Kemper, "Formation of Feshbach resonances associated with doubly excited He states in slow collisions of He<sup>++</sup> ions with low work function surfaces", *Surf. Sci.* 356 (1996) pp. 155.
- [130] P. Soukiassian and H. I. Stanberg, in: *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, Material Science Monographs, Vol. 57 (Elsevier, Amsterdam, 1989) pp. 449.
- [131] J. E. Ortega, E. M. Oelling, J. Ferron, R. Miranda, "Cs and O adsorption on Si(100) 2×1: A model system for promoted oxidation of semiconductors", *Phys. Rev. B* 36 (1987) pp. 6213.
- [132] H. Ishida, K. Terakura and M. Tsukada, "Electronic structure of the alkali-metal overlayers on the bonded Si(111)2×1 surface", *Solid State Communications*, 59 (1986) pp. 365.
- [133] E. G. Michel, J. E. Ortega, E. M. Oelling, M. C. Asensio, J. Ferrón and R. Miranda, "Early stages of the alkali-metal-promoted oxidation of silicon", *Phys. Rev. B* 38 (1988) pp. 399.

- [134] T. Abukawa, Y. Enta, T. Kashiwakura, S. Suzuki and S. Kono, "Photoemission study of the negative electron affinity surfaces of O/Cs/Si(001)2×1 and O/K/Si(001)2×1", *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (4) (1990) pp. 3205.
- [135] P. Soukiassian, M. H. Bakshi, Z. Hurych and T. M. Gentle, "Electronic properties of O<sub>2</sub> on Cs or Na overlayers adsorbed on Si(100)2×1 from room temperature to 650°C", *Phys. Rev. B* 35 (1987) pp. 4176.
- [136] B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl, and H. Haberland, "The interaction of cesium with oxygen", *J. Chem. Phys.* 86 (1987) pp. 2411-2422.

## 発表論文リスト

- [1] S. Nishigaki, T. Sugiman, T. Ikari, I. Yokoh, K. Yamada and M. Naitoh, “A metastable-induced electron spectroscopy study on the promotion of nitridation by oxygen/alkali pre-adsorbates at Si(100) surfaces”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 193, Issues 1-4, June 2002, Pages 460-465.
- [2] K. Yamada, T. Sugiman, T. Ikari, I. Yokoh, M. Naitoh and S. Nishigaki, “Sodium-assisted nitrogen adsorption on Si(001) surfaces at room temperature studied by metastable de-excitation spectroscopy”, Surface Science, Volumes 507-510, June 2002, Pages 207-212.
- [3] T. Ikari, T. Kojima, K. Yamada, M. Naitoh and S. Nishigaki, “A metastable-induced electron spectroscopy study on the process of oxygen adsorption at a Ni(110) surface”, Applied Surface Science, Volumes 212-213, May 2003, Pages 579-582.
- [4] T. Ikari, N. Uchino, S. Nishioka, H. Fujiwaki, K. Yamada, A. Watanabe, M. Naitoh and S. Nishigaki, “Influences of the incident He\* velocity on metastable de-excitation processes at a Cs-covered Si(100) surface”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volumes 232, May 2005, Pages 88-93.