

逆光電子分光

生天目 博文・谷口 雅樹

広島大学理学部物性学科 724 広島県東広島市鏡山 1-3

(1994年7月4日受理)

Inverse Photoemission

Hirofumi NAMATAME and Masaki TANIGUCHI

Department of Materials Science, Faculty of Science, Hiroshima University
1-3 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724

(Received July 4, 1994)

光電子分光法は、物質の占有電子状態をほぼ完全に測定できることから最も強力な手段とされている。一方逆光電子分光は光電子分光の逆の過程を用いて非占有電子状態を測定する手法であり、原理的に光電子分光と同様の実験が可能となる。これまで多くの研究グループにより逆光電子分光の実験技術の開発が精力的に行われており、光電子分光と同様の実験が可能となってきている。現在、逆光電子分光の高分解能化、シンクロトロン放射を用いた光電子分光に対応するかのように、光エネルギー可変の逆光電子分光装置の開発などが行われている。逆光電子分光の重要性は多くの研究者の認めるところである。真空紫外域での逆光電子分光装置についてはいまだに市販の装置もなく、限られた研究グループの自作の装置による研究が中心になっている。本稿では、逆光電子分光の原理と装置の現状と問題点にふれ、いくつかの研究を通して今後の発展の方向を模索してみた。

1. はじめに

物質の電子状態を調べる代表的な手段として光電子分光法が知られている。光電子分光の場合、物質に単色化された光を照射し、そのとき放出される光電子のエネルギー、運動量、 спинを測定することで主として占有電子状態についての情報を得ることができる。これに対して物質に単色化された電子線を入射し、そのとき放出される光の分布を、入射電子のエネルギー、運動量の関数として測定することで非占有電子状態についての情報を得ることができる。

内殻電子による光吸収スペクトルからも非占有電子状態の情報を得ることは可能であるが、光励起によって生じた正孔と電子とのクーロン相互作用による効果が含まれるために、非占有電子状態の情報だけを得るには注意を要する。それに対して逆光電子分光法は実験的に定義された状態（入射電子線のエネルギー、運動量）から現在考察している非占有状態への遷移を観察しているため、より直接的な測定手法といえる。

光電子分光、逆光電子分光ともに電子をプローブとして電子状態を調べるために物質の平均自由行程程度の深度の情報を観察していることになる。そのため固体バルク、固体表面の電子状態を研究する強力な手段となっている。

2. 逆光電子分光の原理

結晶に電子線を入射すると、入射電子線は平均自由行程程度の深度まで散乱されることなく進入し、結晶内部でのポテンシャルで許された $N+1$ 電子系の励起状態（結晶内部に向かう平面波状態）に入る。この励起状態はさまざまな過程を通じて基底状態へと緩和されるが、ここで双極子遷移により二準位間のエネルギー差に相当する光を放出して遷移する過程に着目する¹⁾。

$$e^-(\vec{k}_i, E_i) \rightarrow e^-(\vec{k}_f, E_f) + P(\vec{q}, h\nu = E_i - E_f) \quad (1)$$

ここで e^- 、 P はそれぞれ電子、光子を表わし、 k 、 q はそれぞれ電子、光子の運動量、 E_i 、 E_f は始状態、終状態での電子のエネルギーを表わす。真空紫外域である場合、放出される光の運動量 q はブリルアンゾーンの大

きさに比べ無視できるほど小さいため始状態と終状態での電子の運動量は保存される。運動量の揃った入射電子線を用いることで非占有電子状態のエネルギーの分散関係 $E_F(k_F)$ が実験的に得られる。

試料のフェルミレベルを基準として考えると、始状態のエネルギーは入射電子の運動エネルギーと試料の仕事関数 ϕ_s の和 ((2)式) に等しく、(3)式で与えられる。

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \phi_s \quad (2)$$

$$E_i = eV_a + \phi_s + f(T) \quad (3)$$

ここで k は試料表面での電子の波数を表わし、電子銃のカソードの電位 V_a 、カソードの仕事関数 ϕ_s 、 $f(T)$ は熱電子の運動エネルギーの広がりを表わす関数。終状態のエネルギーは (4)式で与えられる。

$$E_f = eV_a + \phi_s + f(T) - h\nu \quad (4)$$

入射電子線の波数ベクトル k の試料表面に平行および垂直成分を k_\parallel , k_\perp とすると、結晶内部での電子の波数ベクトルは、表面でのポテンシャルの不連続性から一般に k_\perp は保存せず k_\parallel のみが保存される。このときの k_\parallel は電子の入射角を θ として

$$k_\parallel = \sqrt{2m(E_i - \phi_s)} \sin \theta / \hbar \quad (5)$$

したがって、放出される光子のエネルギーから (4)式を用いて終状態のエネルギーがわかり、(5)式から終状態での波数が求められる。層状物質の場合、ほとんど2次元的な電子構造をもっているため（結晶の表面に垂直方向の分散は小さいと考えられる場合）、この測定法により非占有電子帯構造が決定される（角度分解逆光電子分光）。

一方放出される光がX線域の場合、放出される光子の運動量はブリルアンゾーンの大きさに比べ無視できないため、電子の運動量に関する情報は失われ、状態密度(DOS)を反映したスペクトルを得ることができる（角度積分逆光電子分光）。

さらにスピントリ極化した電子線を用いることで、非占有電子状態のスピントリに関する情報を得られ、表面磁性の研究に威力を發揮する（スピントリ極化逆光電子分光）。

ここで逆光電子分光の二つの測定方法について説明する。入射電子のエネルギーを変化させつつ一定の光子エネルギーのみを観測するBIS(Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy)型のものと、入射電子線のエネルギーを一定に保った状態で放出される光のエネルギー分布を測定する分光器型(TPE:Tunable Photon Energy型)の2種類である。BIS型では、バンドパス型の特性をもつ光検出器が用いられる。その検出器の検出エネルギーを $h\nu_0$ とする。図1に示すように、入射電子が結晶内部の励起状態に光を放出して緩和する過程では、

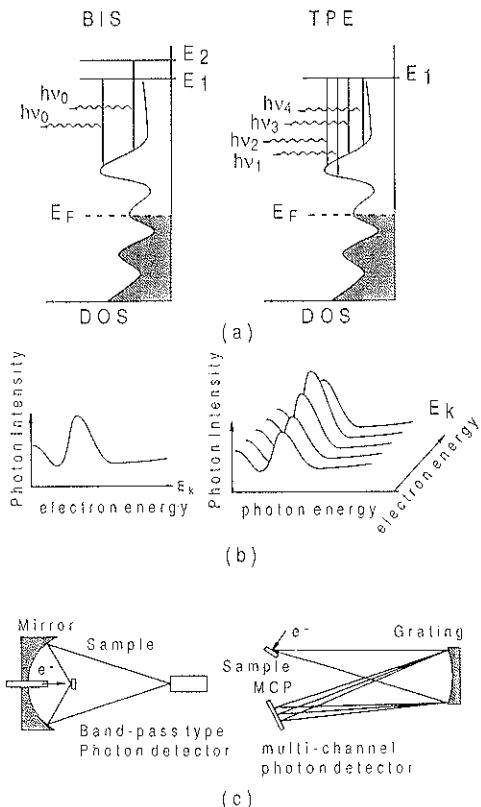


図1 逆光電子分光の原理
(a)BIS型とTPE型での測定原理、(b)測定スペクトル、(c)測定装置の概略

各終状態のエネルギーに応じてさまざまなエネルギーの光が放出される。この中で $h\nu_0$ の発光に対応した終状態が観測されることになる。ここで電子線のエネルギーを変化させ始状態のエネルギーレベルを変化させることによって、それに対応した終状態が観測されることになる。入射電子線のエネルギーの個数として検出器の検出強度を求めて、角度積分型の場合なら非占有電子状態の状態密度を反映したスペクトルが得られる。

TPE型の場合、光子のエネルギー、電子線のエネルギーを任意に設定して測定できるため、電子線のエネルギーを調整し、内蔵励起を引き起こすことが可能となる。この離散的な遷移過程と逆光電子放出における連続的な遷移過程との間の共鳴的な光放出が観測される（共鳴逆光電子分光）。

光電子分光と逆光電子分光の光電子、光子の放出過程は時間に反転した形になっている点で共通性が高い。しかし注意を要するのは、前者は光子を入射し光電子として電子を取り出すために $N-1$ 電子系の終状態を観測

しており、一方後者は電子を入射し光子を取り出すため $N+1$ 電子系の終状態を観測している点であり、強相関電子系の場合、この電子数の違いが顕著に現れる。

3. 実験装置

3.1 電子銃

逆光電子分光で用いられる電子銃は、光の放出断面積が光電子分光に比べ著しく低いため（真空紫外域で約 10^{-5} 、X線域で 10^{-3} 程度になる）、高い出力電流が要求される。真空紫外域の装置で使用する電子銃の場合、フェルミレベルに対応した加速電圧が ~ 6 V (BaO カソードを用いた場合) であるため、6 V 以下の電圧で電流が安定かつ試料電流が約 $1\mu\text{A}$ 以上必要とされる。電子線のエネルギー分解能を良くするために、仕事関数の低い BaO カソード ($\phi \sim 2.5$ eV) が用いられる。W フィラメントは初期の研究では使用されていた^{2,3)}。しかし W フィラメントの仕事関数は高いためフィラメント温度を高くしないと熱電子が放出されないと、またフィラメントへ直接通電して加熱しているため、発熱部分の電位勾配によるエネルギーのばらつきがあることから現在は使用されていない。BaO カソードからの熱電子のエネルギーの広がりは $0.2 \sim 0.3$ eV 程度である（近年の光検出器の分解能向上にともない電子銃の分解能向上が必要となってきている）。しかし BaO カソードは空気中の水分に弱く、空気中に放置すると放出電流値が減少してしまう傾向にあるため取り扱いには注意を要する。

逆光電子放出過程での光の収量は低く、TPE 型の装置ではさらに低下するために $100\mu\text{A}$ (~ 20 eV) 程度の電流値で使用する場合もある。このように低電圧で大電流を取り出す場合問題になるのが空間電荷効果である。空間電荷効果は一般に電流 I 、電圧 V とすれば $I/V^{3/2}$ の大きさを目安として変化する。一般に電子ビームは光のように一点には収束せず電子間の反発力のために有限の広がりをもつ。電子銃から収束角 2θ で放出された電子線は、幾何光学的な焦点の位置近くで最小のビーム半径となり焦点より遠方では発散する。最小半径の大きさは、電子ビーム内での空間電荷が一様として計算すると

$$r = r_* \exp(-\sigma) \quad (6)$$

$$\sigma = 32.95 \times 10^{-6} \frac{\tan^2 \theta}{(I/V^{3/2})} \quad (7)$$

σ はビームの拡散を表わす指標で、空間電荷因子 $I/V^{3/2}$ が小さくなると指數関数的に小さくなる。 r_* は電子銃出口でのビーム半径である。たとえばブラウン管の場合 3 keV、0.5 mA の電子線で収束角 $\theta \sim 10^{-2}$ で $\sigma \sim 1$ となり、電子銃出口でのビーム半径を 1 mm とすれば、最

小ビーム半径となる点で 0.36 mm 程度にまで小さくなることを意味している。逆光電子分光での値 (5 eV, 3 μA , $\theta \sim 2.5^\circ$) で $\sigma \sim 0.2$ となり電子銃出口でのビーム直径を 2 mm とすれば、試料上の最小直径が 1.6 mm 程度になる。しかし、電子線の輝度を高め、ビーム径を小さくすることは難しく、筆者らの電子銃では直径約 2 mm 程度に広がっている。

Pierce により高輝度電子銃（ビームの収束角度が大きいため角度積分型の装置で使用される^{4,5)}）や Erdman, Zipf⁶⁾ と Stoffel, Johnson⁷⁾ のグループにより低速高輝度電子銃（角度分解で使用されている）が考案されている。Pierce 型は IBM の Himpel, 東京大学、大阪大学のグループ、Erdman, Zipf 型は広島大学、大阪大学、Skibowski らのグループ、Stoffel, Johnson 型は大阪大学、Johnson, Smith らのグループが用いている。TPE 型の装置では、試料上の電子が照射されている点が分光器での入射スリットに相当するため電子ビームの試料上の大きさが分解能に大きく影響を与える（図 1 (c) 参照）。一般に電子線を扱う場合磁場を遮蔽する工夫がなされる。低速で高輝度の電子線を扱う場合絶縁物による帯電の影響が顕著に現れる。実際の実験においては装置組み立て中に電極などに付着したほこりが思わぬトラブルの原因になる。また光電子分光では光電子の収量は 10^{-9} A 程度であるが、逆光電子分光では $10^{-6} \sim 10^{-5}$ A と 3 ～ 4 けた大きいため試料による帯電の影響が現れやすい。そのため試料も光電子分光とは違った逆光電子分光にふさわしい形状が要求されてくる。

3.2 光検出器

1) BIS 型光検出器

BIS 型の場合光の波長スキャンをしないため、逆光電子放出された光をバンドパス特性の光検出器で受光するだけでよい。真空紫外線領域の 12 eV 以下の光については SrF₂, CaF₂, MgF₂, LiF などの光学結晶が窓として使用できる。光検出器としてはガイガーハンダラー管 (GM 管) や真空紫外用光電子増倍管が用いられる。

GM 管は、管内の I₂ ガスが入射光子によってイオン化される現象を用いており、イオン化エネルギー以上の光に対して感度を示す。一方窓結晶は鋭い吸収端をもち、ある光子エネルギー以上で光を通さない性質をもっている。両者の組合せでバンドパス型の特性が得られる^{8,9)}。しかし、ガスのイオン化を用いているため、不感時間 ($\sim 150\mu\text{s}$) (その間に光が入らない工夫が必要) が存在することや安定した計数が難しいなどの問題がある。逆光電子分光初期では CaF₂ 窓 (吸収端 ~ 10 eV) が使われていたが最近では分解能を向上させるためにより低エネルギーに吸収端をもつ SrF₂ (吸収端 9.5 eV) が

用いられている。GM 管型の検出器は国内では東北大学のグループ (I_2 ガスと SrF_2 窓の組合せで約 0.35 eV の分解能を実現) が使用している(図 2 (a))。

固体素子を用いた光検出器では、真空紫外用に開発された CuBeO 第一ダイノードをもつ光電子増倍管が使用される¹⁰。そのため超高真空中装置との相性が良く動作が安定している特長がある。約 7 eV 近傍から感度が現れ始め 8.5 eV 以上で急速に感度が増大する特性を示す。Skibowski らや東大物性研での初期の検出器では SrF_2 窓の組合せで約 0.7 eV 程度の分解能を得ていた(図 2 (b))。検出器の特性が第一ダイノードの光電子収量特性に依存していることから、CuBeO 第一ダイノード表面にアルカリハライド薄膜を蒸着させ感度および分解能を向上させる研究が行われた。筆者らの研究グル-

ープでは、各種アルカリハライド薄膜の収量特性を測定し、KCl 薄膜の特性が最もすぐれていることを発見した^{11,12}。第一ダイノード表面に約 1000 Å の KCl 薄膜を蒸着することにより、感度が従来の 10 倍以上向上し、8.5 eV 近傍以降の感度が急激に増大した結果、分解能も SrF_2 窓との組合せで 0.46 eV まで改善された。筆者らのグループでは現在感度、分解能の向上を目的として研究を行っており、CaF₂ 表面に KCl 薄膜を 150 Å 蒸着した窓と KCl を 1000 Å 第一ダイノードに蒸着した光電子増倍管との組合せで感度がさらに 1.2 倍増大し、分解能が 0.35 eV となる光検出器の試作に成功している(図 2 (c), 図 3)。さらに KCl 薄膜の吸収を大きくすることで、分解能が 0.2 eV 程度まで改善されることはある。しかしその場合は、KCl 薄膜の吸収構造を反映した付加的な構造が現れるため、それらを取り除く必要があり現在検討中である。この型の検出器は国内では広島大学、大阪大学で用いられ現在稼働中である。

TPE 型の光検出器では、大立体角で分解能をできるだけ良くするために直入射型の分光器が用いられる。しかし、回折格子の回折効率は低く、エネルギーの高い 20 eV での金の反射率は 18% で 30 eV になると 15% 以下になる(参考のために 10 eV 近傍の光を検出する BIS 型の装置では、Al(酸化防止膜として MgF₂ を 200 Å 蒸着) 集光鏡を使用しており反射率は 90% にも及ぶ)。筆者らの使用している真空紫外域での BIS の場合立体角 0.8π で発光の 40% は集光して検出しているのに対して、立体角を大きくするために大口径の回折格子が使用されるが(たとえば Weaver らのグループでは 200 mm × 150 mm, 曲率半径 750 mm の回折格子を使用している)¹³、発光の 1% 以下の光しか集光してい

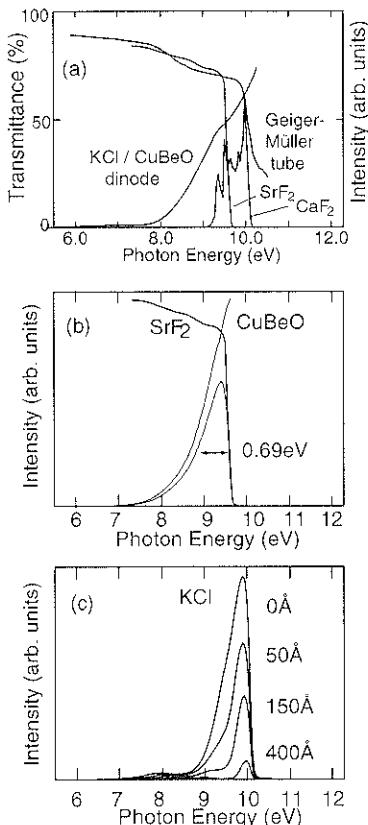


図 2 真空紫外域での BIS 用光検出器の原理と特性

(a) 窓結晶の透過率と光検出器(GM 管、光電子増倍管)の感度特性、(b) CuBeO 第一ダイノードをもつ光電子増倍管と SrF_2 窓結晶との組合せで得られる初期の光検出器、(c) CaF_2 窓結晶に KCl 薄膜を蒸着した窓と KCl 薄膜 1000 Å 蒸着した光電子増倍管との組合せで得られるバンドパス特性

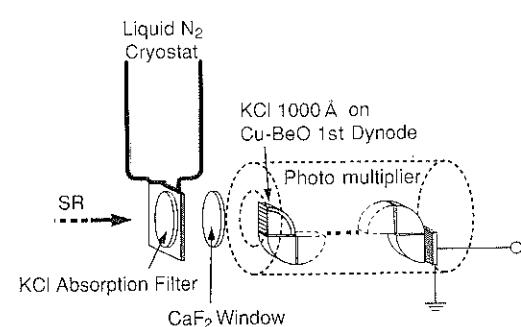


図 3 改良型バンドパス光検出器の構造

KCl 薄膜(150~200 Å) フィルターは低温での吸収特性が優れているため液体窒素トラップが設けられている。吸収端を与えるための CaF_2 窓と KCl を 1000 Å 蒸着した光電子増倍管が組合される

ないことになる。信号の積算に多くの時間を要するため、2次元検出器を用いた多チャンネル計測が行われている。共鳴逆光電子分光を行う場合、この回折格子型しか現在のところ存在せず、検出効率の点で克服すべき点はあるものの今後はこの方式が主流になるのではないかと思われる。最近X線域での共鳴逆光電子分光が報告されており、真空紫外線からX線までの波長領域で共鳴逆光電子分光が可能となりつつある。しかし40~200 eV近傍で使用に耐える逆光電子分光装置はまだ報告されておらず、今後の技術開発が待たれる。

4. 実験例

4.1 半磁性半導体の逆光電子分光¹⁴⁾

II-VI族化合物半導体 CdSe, CdTe, ZnTe の正イオンである Cd や Zn の一部を Mn, Fe などの2価の遷移金属で置換した結晶は半磁性半導体と呼ばれる。磁性イオンを含んだ形の半導体であるため、半導体としての性質のほかに磁性イオンに起因した磁気的性質(スピングラス相への磁気相転移、強い磁気光学効果や磁気ボラロンなど)を示す。これらの物性には Mn 3d 電子状態が重要な役割を演じており、光電子、逆光電子分光スペクトルから Mn 3d 電子状態に関する知見を得ることができる(図4)。

Mn 3d 準位は原子内スピントン交換相互作用により 3d_{up} と 3d_{down} 準位に分裂し、さらに結晶場による t_{2g} と e_g

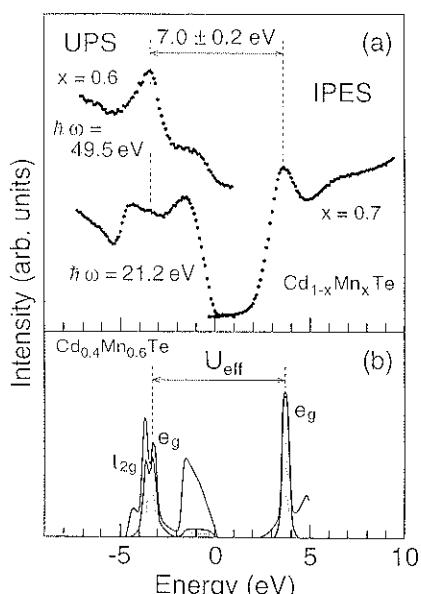


図 4 (a) Cd_{1-x}Mn_xTe の光電子、逆光電子スペクトル、(b) バンド計算による Mn 3d 部分状態密度

準位に分裂する。軌道の対称性から t_{2g} 軌道と Te 5p 軌道が強く混成し、e_g 軌道は Te 5p とはほとんど混じらない。価電子帯の -3.4 eV、伝導帯の +3.6 eV の構造はそれぞれ e_{g down} バンド、e_{g up} バンドに対応する。このエネルギー差はスピントン交換分裂の大きさに対応する。半導体の逆光電子分光測定は試料の帶電の影響を受けるため難しい、そのため薄膜結晶で行われた。半導体のギャップ中にあるフェルミレベルをはさんで光電子分光、逆光電子分光スペクトルを並べることでスピントン交換分裂の大きさを高い精度で決定できるようになった。

4.2 共鳴逆光電子分光¹⁵⁾

CeNi₂ の共鳴逆光電子スペクトルを図 5 に示す。CeNi₂ の基底状態(N電子系)Ce 4f 電子と配位子である Ni 電子系との混成の効果がはいり、

$$| \Psi' \rangle = \alpha | f^0 \rangle + \beta | f^2 \rangle$$

と表わされる。

逆光電子放出過程の終状態は、N+1 電子系の励起状態となり

$$| \Psi' \rangle = \alpha | f^1 \rangle + \beta | f^2 \rangle$$

で表わされる。ここで | f¹ ⟩, | f² ⟩ は f 電子の数を表わし、逆光電子放出過程 | f⁰ ⟩ + e⁻ → | f¹ ⟩ + h̵, | f¹ ⟩ + e⁻ → | f² ⟩ + h̵ から生じる。このほかに、Ce 3d 吸収端近傍のエネルギーをもつ入射電子線に対しては、Ce 3d 内殻電子の励起が可能となり、中間状態として内殻電子が伝導帯に励起された状態を介した遷移が生じる。

$$| f^0 \rangle + e^- \rightarrow | cf^2 \rangle \rightarrow | f^1 \rangle + h̵$$

$$| f^1 \rangle + e^- \rightarrow | cf^3 \rangle \rightarrow | f^2 \rangle + h̵$$

ここで c は、入射電子 e⁻ によって生じた Ce 3d 内殻正孔を表わす。

この中間状態を介した遷移と逆光電子放出過程での直接過程とが共鳴し構造の増大が生じる。共鳴逆光電子分光により、基底状態における混成効果に関する知見およ

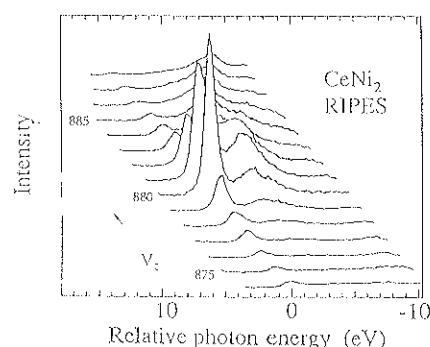


図 5 CeNi₂ の共鳴逆光電子分光スペクトル
Ce 3d_{5/2} 吸収端で Ce 4f [空]準位の共鳴増大が見られる

び各構造と軌道成分の同定などが可能となる。この分野の研究は始まつばかりであり今後の展開が期待される。

5. むすび

逆光電子分光実験が行われるようになって十数年ほどであり、今日のシンクロトロン放射を用いた光電子分光実験に比べ、分解能、測定手段などで大きな遅れをとっているのが実状である。光電子分光で問題なく測定可能だった試料が、逆光電子分光では測定が困難になる場合が多い。それは帶電の問題、電子線のビームサイズの問題、電子線照射による試料表面の損傷などがあげられよう。多くの研究グループでそのための対策がなされている。筆者らのグループでは、電気抵抗が高い試料(半導体)の逆光電子分光を測定可能とするために、薄膜試料の作成を行っている。作られた試料は超高真空中を移送し、逆光電子分光、光電子分光が真空を破ることなく測定可能となっている。また試料の面積も薄膜試料を作成することで電子ビームサイズ以上のものを作成している。これは、逆光電子分光測定に対する一つのアプローチにすぎないが、試料作成と表面分析を *in situ* で行うことの重要性は、表面物性研究以外のバルク電子状態の研究にも重要になってきていることを示している。真空紫外域 BIS の製作は固体素子を用いることで非常に簡便化されてきている。本稿が新たに装置を作成し、研究に役立てようとする研究者のお役に立てば幸いである。

文 献

- 1) J. B. Pendry : *J. Phys. C* **14**, 1381 (1981).
- 2) V. Dose : *Appl. Phys.* **14**, 117 (1977).
- 3) G. Denninger and V. Dose : *Phys. Rev. Lett.* **48**, 279 (1982).
- 4) J. R. Pierce : *J. Appl. Phys.* **11**, 548 (1940).
- 5) F. U. Hillebrecht, J. Keppels and R. Otto : *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 776 (1987).
- 6) P. W. Erdman and E. C. Zipf : *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 225 (1982).
- 7) N. G. Stoffel and P. D. Johnson : *Nucl. Instrum. Methods A* **234**, 230 (1985).
- 8) D. Funemann and H. Merz : *J. Phys. E : Sci. Instrum.* **19**, 554 (1986).
- 9) P. M. G. Allen, P. J. Dobson and P. R. Webber : *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 3346 (1987).
- 10) N. Babbe, W. Drube, I. Schäfer and M. Skibowski : *J. Phys. E* **18**, 158 (1985).
- 11) Y. Ueda, K. Nishihara, K. Mimura, Y. Hari, M. Taniguchi and M. Fujisawa : *Nucl. Instrum. Methods A* **330**, 140 (1993).
- 12) K. Yokoyama, K. Nishihara, K. Mimura, Y. Hari, M. Taniguchi, Y. Ueda and M. Fujisawa : *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 87 (1993).
- 13) Y. Gao, M. Grioni, B. Smandek, J. H. Weaver and T. Tyrie : *J. Phys. E* **21**, 489 (1988).
- 14) M. Taniguchi, K. Mimura, H. Sato, H. Namatame and Y. Ueda : to be published in Proc. 22nd Int. Conf. on Physics of Semiconductors (1994).
- 15) P. Weibel, M. Grioni, D. Malterre, B. Dardel and Y. Baer : *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1252 (1994).