

|             |   |
|-------------|---|
| Title       | 紫外光電子分光法による固体の電子状態の研究(東京大学教養学部 相関理化学専門課程,1978年度 修士論文)                           |
| Author(s)   | 高橋, 隆   |
| Citation    | 物性研究 (1979), 32(1): 93-98   |
| Issue Date  | 1979-04-20  |
| URL         | <a href="http://hdl.handle.net/2433/89764">http://hdl.handle.net/2433/89764</a> |
| Right       |   |
| Type        | Departmental Bulletin Paper   |
| Textversion | publisher   |

図3が全体のブロックダイアグラムである。35GHzクライストロンで発生したマイクロ波は、減衰器、方向性結合器を通り、 $10^{-9}$ W程度となって、超伝導リングに入射する。Qパターンを変調成分として含む反射波は、TWT増幅器で40dB増幅され、クリスタル検波器で検波される。得られたQパターンは、リード線に流した電流と共にオシロスコープで観察される。

### 結 果

得られたQパターンの例を、図4に示す。上のリード線に流した電流は0.5mA<sub>p-p</sub>である。下の三角波がそれに対するQパターンで、今の場合、電流はQパターン1山当たり60μA流れていることになる。この値と、リングに入射しているマイクロ波の電力は、電磁気学的に計算した値と、ほぼ一致する。又Qパターンのパワーは、 $2 \times 10^{-10}$ Wで、10GHz帯SQUIDに比べて約4倍ほど大きい。動作周波数が高いことの効果は、図1(b)の階段状図形が変形することに現われてくるが、それは、階段状図形を直接見ることにより確かめられた。従って、動作周波数が十分高い時でも、SQUIDは有効に働くことが分った。しかし、Qパターンの周波数は、1MHzまでのものしか得られず、これは、10GHz帯SQUIDよりも劣っている。この原因としては、35GHz帯マイクロ波回路のS/N比が、10GHz帯のものに比べて悪いことが、大きな要素になっていると考えている。

### 参 考 文 献

- 1) R. A. Kamper and M. B. Simmonds: Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 270.
- 2) H. Takayanagi and T. Masumi: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 1117.
- 3) R. A. Buhrman and L. D. Jackel: IEEE Trans. Mgn. MAG-13 (1977) 879.

## 紫外光電子分光法による固体の電子状態の研究

高 橋 隆

1. 序. 紫外光電子分光法(UPS)を用いて、興味あるいくつかの固体について、光電子スペクトルとその変化を測定し、電子状態の解析を行なった。

高橋 隆

2. 装置. 本研究で用いた超高真空紫外光電子分光装置の概要を図1に示す。試料は、蒸気圧の低いものは蒸着により、蒸気圧の高いものは、低温基板上に凝固させて作成した。試料表面の汚染を防ぐために、装置内は、 $10^{-10}$  Torr 台の真空に保ってある。励起光源には、He, Ne, Ar の共鳴線を用いた。

3. ルブレンの光電子スペクトル. ルブレンは、酸素雰囲気中の光照射により、図2の反応によって過酸化物を生じ、またそれを加熱すると酸素が分離して、もとのルブレンに戻る。ルブレン薄膜の光酸化、酸素の熱分離の過程をUPSを用いて観測した(図3)。光酸化により、ナフタセン(テトラセン)骨格からのバンド(スペクトル1; Tで示す)が消え、ベンゼンとナフタレン(スペクトル3; B, N)のバンドが現れて来るのがわかる。また、ナフタセンと、それに4つのフェニル基のついたルブレンの電子状態

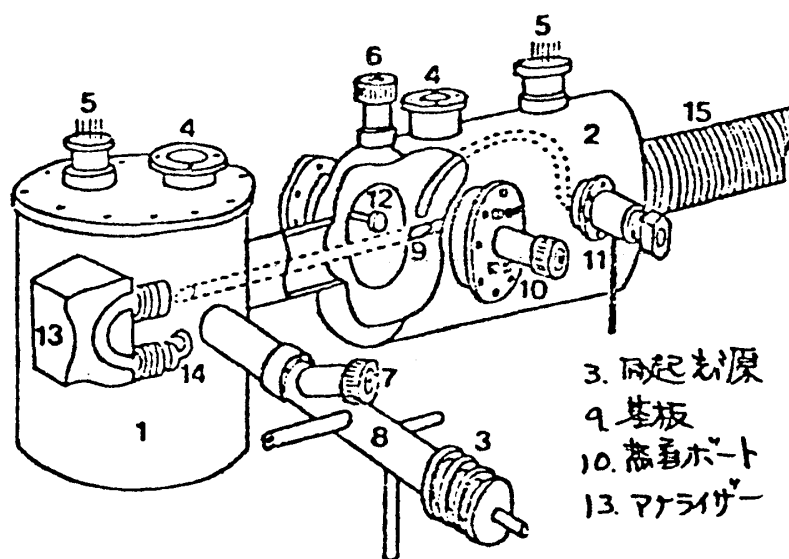


図1. 紫外光電子分光装置

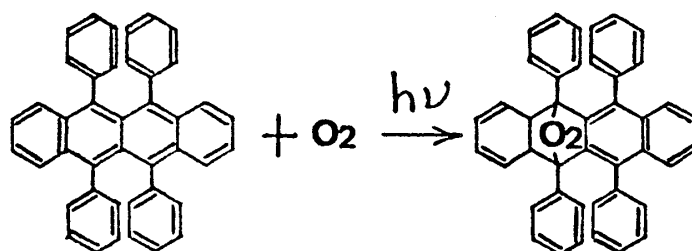


図2. ルブレンの光酸化

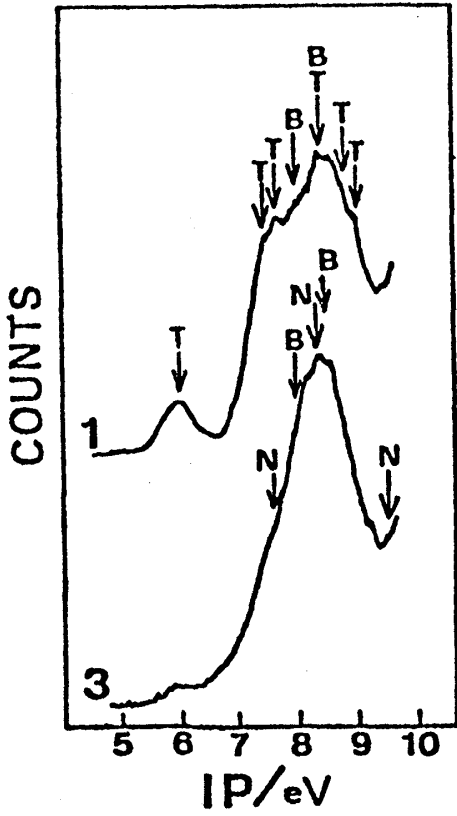


図3. ルブレン(1)と、酸化物  
(2)のUPSスペクトル

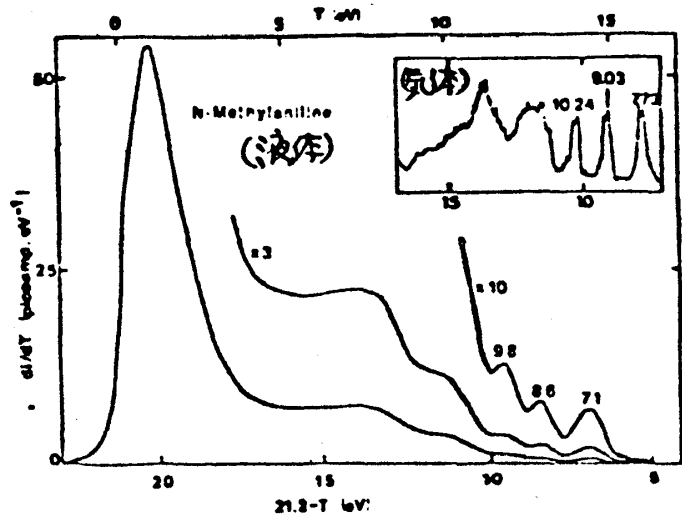
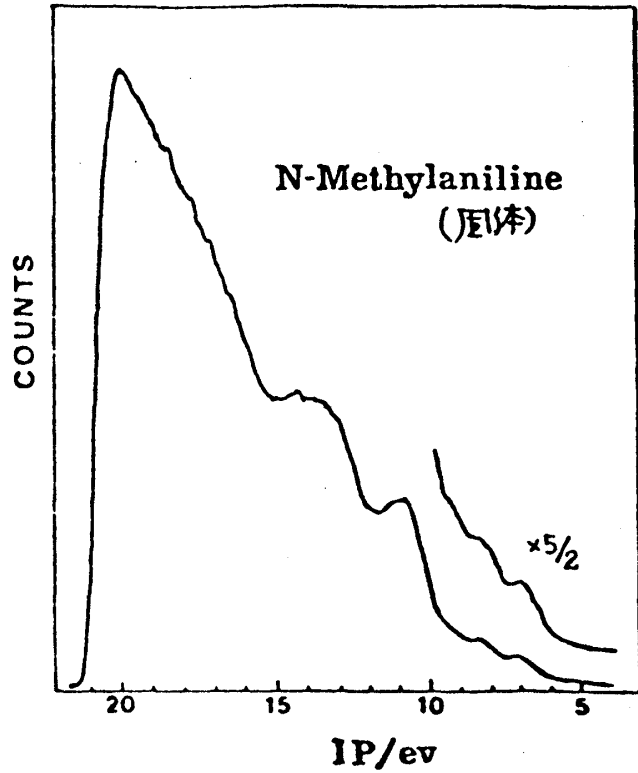


図4. n-メチルアニリンの気体, 液体, 固体  
の光電子スペクトル

の相違を, SCFMO計算の結果を用いて解析した。

4. 蒸気圧の高い物質の固体状態における光電子スペクトル. ベンゼン, n-メチルアニリン(NMA),  $CS_2$ ,  $H_2O$ , n-ペンタンを低温基板上に凝固させて薄膜を作り, UPSスペクトルを測定した。図4に, NMAの気体, 液体, 固体のスペクトルを示す。NMAは, 分子性結晶であるため, 液体と固体でスペクトルが良く類似しており, 両者の価電子帯にほとんど差がない事がわかる。なお, NMAは, 気体, 液体, 固体, 三相での光電子スペクトルが測定された最初の例である。表1に, 測定した5つの物質

表1. 固体, (液体\*), 気体の IP値 (eV) と分極エネルギー ( $P_+$ )

|                 | solid | gas  | $P_+$ |
|-----------------|-------|------|-------|
| benzene         | 9.4   | 8.1  | 1.3   |
| n-methylaniline | 7.7   | 7.0  | 0.7   |
|                 |       | 7.1* | 0.6*  |
| n-pentane       | 11.1  | 10.4 | 0.7   |
| $CS_2$          | 10.1  | 8.8  | 1.3   |
| $H_2O$          | 12.6  | 11.1 | 1.5   |

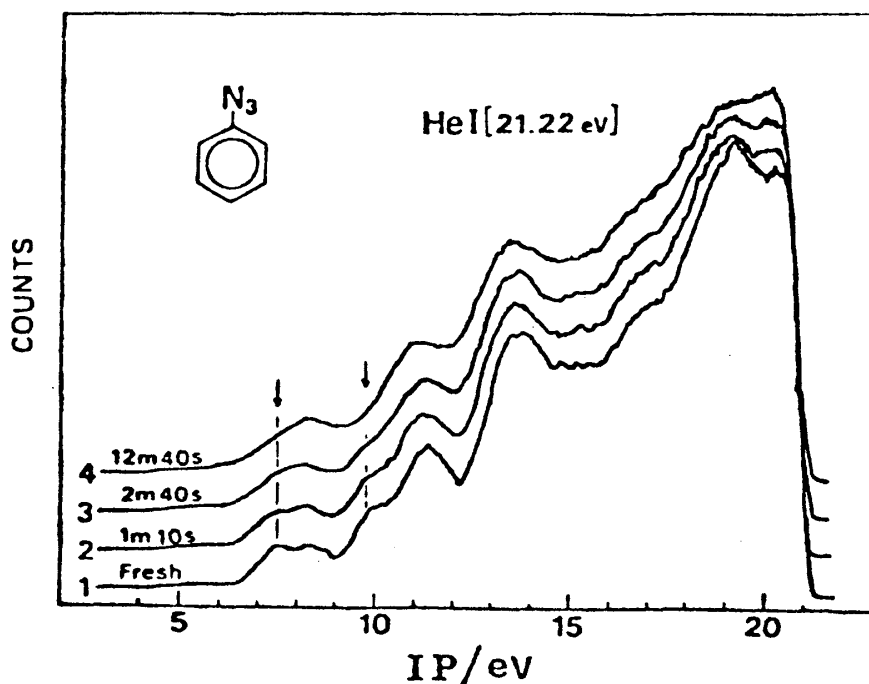


図5. アジ化ベンゼンの光化学変化過程のUPSスペクトル, 各スペクトルに, 光照射時間を示す

の気体、(液体)、固体の IP 値と、両者の差 ( $P_+$ , 分極エネルギー) を示す。NMA と n-ペンタンで、他と比べて、 $P_+$  が小さいのは、分子の固体内でのスタッキングの悪さを反映しているものと考えられる。

5. アジドの光化学変化過程の光電子スペクトル. アジドは光照射により、ナイトレンを生じ ( $\text{RN}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{RN} \cdot + \text{N}_2$ ), それで、特有のラジカル反応を行なう。本研究では、アジ化ベンゼンと、0-フェニルアジ化ベンゼン薄膜の光化学変化過程の UPS スペクトルを測定した (図5)。光照射により、アジドの  $-\text{N}_3$  に基づくバンド (矢印で示す) が消えて行くのがわかる。また、光照射によって消えないバンドは、ベンゼン環に基づくものであるが、それは徐々にブロードになっている。これは、光照射により、分子間で重合が起こっている事を示すものである。

6. 非晶質セレンの光電子スペクトル. 非晶性の程度により、価電子帯がどのように変化するかを調べる目的で、77Kの基板に蒸着した非晶質 Se 薄膜のスペクトルの温度変化を測定した。温度が上昇すると第1バンドがブロードになるのは、膜内秩序の増加に伴い、lone pair electron 同士の相互作用が大きくなるためと考えられる。また、温

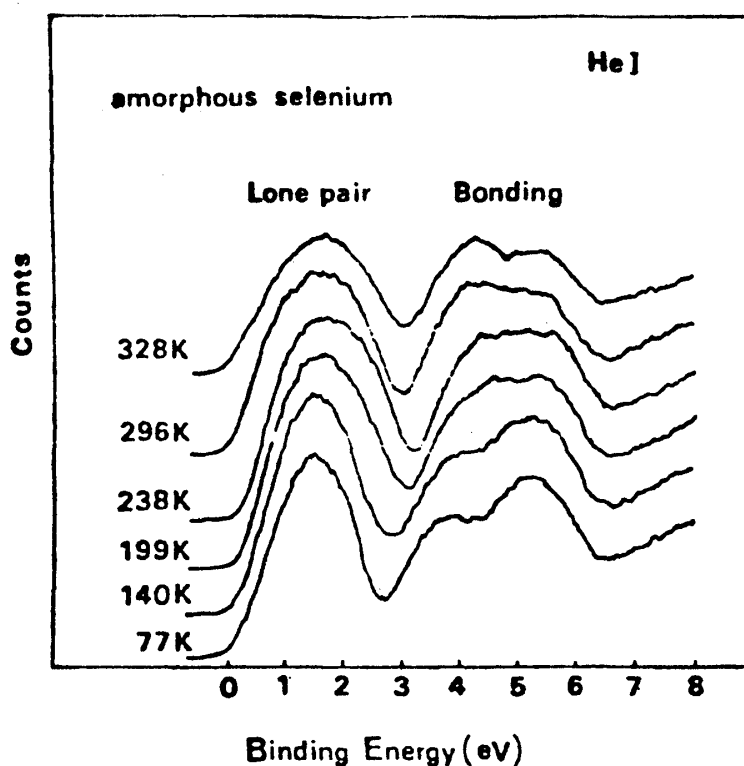


図6. 非晶質セレンのアニールによる価電子帯の変化

高橋 隆

度上昇とともに第2バンドが成長し、安定化する一方、第3バンドが変化しないのは、trigonal Se のバンド計算によると、第2バンドが固体内に広がった bonding state であるのに対し、第3バンドが、局在化した bonding state であるためと考えられる。

7. 非晶質 Ge-S, Ge-Se の光電子スペクトル カルコゲナイドガラスの中には、光照射により、吸収端が長波長、または短波長側へシフトするものがある(光構造変化)。非晶質  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeSe}_2$  において 77 K で作成した膜は、光照射により、第1価電子帯が不可逆的に低エネルギー側にシフトしたが(図7), 298 K で作成した膜では、それが、可逆的に高エネルギー側へシフトした。一方、 $\text{GeS}$ ,  $\text{GeSe}$  では、光照射による価電子帯の変化は観測されなかった。以上の結果を、非晶質構造との関連において解析した。また、非晶質 Se と同様に、アニールによる価電子帯の変化を測定し、その結果を結晶のバンド構造と対照し、非晶質と結晶の電子状態の相違点、類似点について新たな知見を得た。

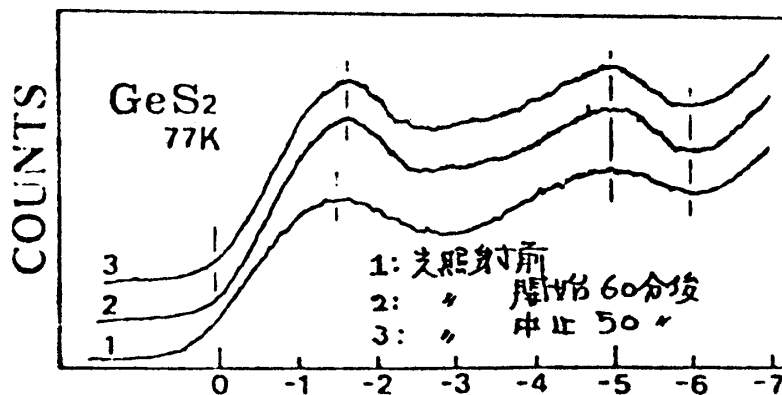


図7. 非晶質  $\text{GeS}_2$  の光照射による価電子帯の変化(77K)