マイカからの光電子放出に及ぼす表面電流の影響

正員 橋本 雄一 (キヤノン)
正員 榊原 剛 (中央大学)

Effect of Surface Current on Photoelectron Emission from Mica
Yuichi Hashimoto, Member (Canon Inc.) Takeshi Sakakibara, Member (Chuo Univ.)

The photoelectron emission from mica surface was investigated using UV irradiation. It has been revealed that such emission has close relation to the surface structure as well as the surface conduction characteristics. In order to study the relationship between the photoelectron emission and the conduction mechanism of the mica surface, the phototreshold of the electron emission from the surface was measured for the cleaved mica (Muscovite) surface treated by FAB, i.e., Fast Atom Bombardment, using a low-energy photoelectron counter under atmospheric conditions.

While the phototreshold of the FAB-treated mica varied from 5.0 eV to 5.8 eV, no variation was observed for the phototreshold of the untreated mica surface. This difference was interpreted by the difference of carriers for the surface current and the photocurrent.

The results of the observation suggest that the surface states of mica can play an important role in the electronic conduction of the surface as well as the photoelectron emission therefrom.

キーワード: 誘電体、光放出電子、表面電導、表面準位

1. まえがき

一般に絶縁体表面の電気的性質は、湿度に代表されるような雰囲気の状態に大きく影響され、特に湿度が高いと絶縁体表面で電気化学的現象が生じ、解離したイオンが導電現象に係わってくる。また、絶縁体の中でも特にマイカの電気特性の湿度依存に関しては、様々な角度から研究がなされてきた⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら、多くの研究にもかかわらず、絶縁体表面の電子的な振る舞いについては界面に特有な現象と合いまって、依然として不明な点が多い。また、今後の電子デバイス技術への応用展開を考える上で、これら絶縁体の表面領域の電子的性質を解明することは、欠くことの出来ない重要なテーマになりつつある⁽³⁾⁽⁴⁾。

この様な表面現象の検討に関しては、熱電子放出⁽⁵⁾、電界による電子放出⁽⁶⁾⁽⁷⁾、エキソ電子放出⁽⁸⁾、光電子放出⁽⁹⁾、⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾など、絶縁体表面からの電子放出に関する実験が行われている。Krupp⁽¹²⁾は有機物の表面準位と静電帯電との関連性を調べ、村田⁽¹⁰⁾はポリマーの帯電メカニズムを解明するために光電子放出法を用いてポリマーの表面準位に

関する研究を行ってきた。しかしながら、絶縁体表面からの電子放出に密接に関連する表面準位の電子的な振る舞いと、その電子分布に関しては依然として明らかにはなっていない。さらに、絶縁体表面における電子的な伝導機構についても、現段階ではイオン性伝導に関する検討に比べて不十分であると言わざるをえない。

近年、著者らは比較的清浄で且つ dangling bondの無い表面を期待し得るマイカを試料とし、中性アルゴンビーム⁽¹³⁾を用いた表面処理 (FAB) により、マイカの表面抵抗が顕著に変化することを見いだした⁽¹⁴⁾。即ち、FAB処理を行うと未処理のマイカに比べて表面抵抗が著しく減少し、且つ表面抵抗がほとんど湿度に依存しなくなることが明らかとなった。

この現象について、筆者らはマイカの表面領域の電子的振る舞いに関して検討を行ってきた結果、マイカの表面準位が光電子放出と密接に関与することが明らかになった。本論文は、マイカの表面導電現象と光電子放出との関連性を明らかにすると共に、マイカ表面領域における電子的振る舞いについて検討した結果を報告するものである。

2. 試料及び実験方法

2-1 試料について

実験の試料として用いたマイカは、インド産の Muscovite (白マイカ) であり、その理想的な組成式は、 $(\text{OH})_2\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ である。Muscovite の結晶構造は、共有結合した SiO_4 層の間に Al, K, Na, OH などが挟まれたものであり、Van der Waals 力によって層状に重なっているため、劈開性が大きく、また耐熱性、弾性、耐化学性に優れているので、絶縁物として極めて優れた性質を持っている。

図1に Muscovite の構造を示す⁽¹⁵⁾。

図1 マイカの結晶構造

Fig.1 Structure of Muscovite mica

2-2 表面準位密度の測定

大きさ 20×20 ミリのマイカ板 (Muscovite) を大気中で $25 \mu\text{m}$ の厚さに劈開した後、エタノール中で超音波洗浄した。次いで、中性アルゴンビーム (FAB) を用いた表面処理を 10^{-5} Torr の真空中において加速電圧 5 kV (運動エネルギー 4.5 keV) で20分間行った後、直ちに陰極として金または銀を厚さ 50 nm になるように真空蒸着した。また、同様に試料の反対の面には陽極として金を蒸着した。

このようにして作製した試料をクライオスタット中 (1×10^{-3} Torr) に保持し、陰極と陽極間に 10 kV/cm 電界を印加しながら陰極に単色光 (光源は 150 W 重水素ランプ) を照射して光注入電流を測定した。なお電流の測定には振動容量型エレクトロメーター (川口電機製, MMII-17A) を用いて行った。

図2 試料の電極配置

Fig.2 Schematic representation of the electrode geometry in specimen

図3 光放出電子及び表面電流の測定装置

Fig.3 Measurement system of photoelectron emission and surface current

2-3 光電子放出と表面電流の測定

2-2節で述べたように20 x 20ミリのマイカ板を40ミクロンの厚さに劈開、超音波洗浄した後、長さ6ミリ、幅2ミリの平行金電極を5ミリの間隔で真空蒸着し、同時にこの平行金電極を囲むように金のガード電極を設けた。この様子を図2に示す。

試料のFABによる表面処理は、平行金電極間のマイカ表面に対し、2-2節と同様の処理条件で行った。

図3は、光電子放出と表面電流を測定する実験システムである。試料表面からの光電子放出の閾値は、低エネルギー電子分光装置（理研計器製、AC-1）⁽¹⁶⁾を用い、150 Wのキセノンランプを分光した光を照射すると共に、平行金電極間に0～300Vの電圧を印加しながら測定した。尚、光電子放出の閾値エネルギーの測定中、検出器に影響がないよう、図2に示した平行金電極上部をシールドし、20℃、35%RHの雰囲気中で測定を行った。

また、マイカ表面の光励起電流は、前述の試料をクライオスタート中 (1×10^{-3} Torr) に保持し、振動容量型エレクトロメーター（川口電機製、MMII-17A）を用い、平行金電極間に109Vの電圧を印加した後、150Wの重水素ランプを光源とした単色光を照射しながら測定した。

3. 実験結果及び検討

3-1 マイカの表面準位密度

FAB処理によるマイカ表面の化学構造の変化について、XPSを用いて元素分析を行った。図4に示すように、処理前には微量のナトリウムやカリウムの存在が認められたが、20分間のFAB処理を行った後は、それらの元素のピークが消失した。これはマイカ表面にアルゴン粒子が衝突した際、弱い結合力で束縛されているナトリウムとカリウムがエッチングされたためと考えられる。

図4 マイカ表面のXPS分析

Fig.4 Result of XPS for Muscovite mica

(a) 未処理

(b) FAB処理（20分間）

図5 マイカ表面のAFM像

Fig.5 Atomic force micrograph of mica surface

一方、マイカの表面形状の変化を調べるため、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて観察を行った。図5から明らかなように、未処理のマイカ表面は非常に平坦であるのに対し、20分間のFAB処理を行った表面は約1nmの深さの変形が見られる。一般にマイカの単分子層は約1nmであることから、FAB処理により表面からマイカ1層分が改質されたものと考えられる。

図6 陰極金属からの光注入電子の閾い値の変化

Fig. 6 Fowler's plots showing variation of phototreshold for injection with cathode metals

次いで、このような表面改質によりマイカの表面準位がどのような影響を受けるのか検討を行った。試料はFAB処理前後のマイカ表面に陰極として金または銀を蒸着し、反対の面には陽極として金を蒸着して作製した。これらの試料に10k V/cmの電界を印加しながら各陰極に単色光を照射して、陰極からマイカ内への光注入電流の測定を行った。各試料共、照射光エネルギーの増大に伴い光注入電流は増加し、照射光エネルギー4.4~4.8eVの範囲において、Fowlerの法則 ($J_i = k_i (h\nu - \phi_c)^2$) に従う部分が認められた。ここで J_i は光注入電流、 k_i は比例定数、 h はプランク定数、 ν は照射光の振動数、 ϕ_c は電極の価電子帯上端と試料の伝導帯下端とのエネルギー差（障壁高さ）を表わす。

表1 未処理及びFAB処理後のマイカの表面準位密度

Table 1 Variation of density of surface states with FAB-treatment

マイカ試料	Ns (states cm ⁻² eV ⁻¹)
未処理	3.7 x 10 ¹³
FAB処理	1.2 x 10 ¹⁴

図6(a),(b)は、未処理及びFAB処理した後、金及び銀電極を真空蒸着により作製した試料のFowlerプロットである。図6(a)より未処理の試料の光注入電子のエネルギーの閾い値（障壁高さ）は、金電極の場合4.49eV、銀電極の場合4.35eV、図6(b)よりFAB処理の試料のそれは、金電極の場合4.39eV、銀電極の場合4.34eVと求められた。一般に、金属-誘電体間の電位障壁の高さは、表面準位が無い理想の場合、 $\phi_m - \chi$ (ϕ_m : 金属の仕事関数, χ : 誘電体の電子親和力) で表わされ、その値は金属の仕事関数に依存する。しかしながら、本実験で得られた試料の障壁高さの差は、それぞれ0.14eV, 0.05eVであり、金及び銀の仕事関数の差0.6eVに比べて小さい。このことは、マイカ-金属間にある密度を有した表面準位が存在することを意味しているものと考えられる。そこで次に、水谷氏等がPET-金属間で用いた接触障壁モデルを援用して⁽¹⁷⁾、表面準位密度を算出した。禁止帯中に一樣な表面準位密度が分布していると仮定した場合、仕事関数の異なる陰極金属 (ϕ_{m1} , ϕ_{m2}) における光注入電流の閾い値が各々 ϕ_{c1} , ϕ_{c2} とすると、表面準位密度 (N_s) は式 (1) で与えられる。

$$N_s = \epsilon_0 \epsilon_1 (\phi_{m1} - \phi_{m2}) / qd (\phi_{c1} - \phi_{c2}) \quad (1)$$

(但し、 $\phi_{m1} - \phi_{m2} \gg \phi_{c1} - \phi_{c2}$)

ここで q は電子の電荷量、 d は金属と誘電体界面の距離 ($d=0.5$ nm)、 $\epsilon_1=1$ ⁽¹⁸⁾である。この式に、障壁高さの差 ($\phi_{c1} - \phi_{c2}$) として未処理の試料の場合の値0.14eV及びFAB処理の試料の値0.05eVと、金と銀の仕事関数差 ($\phi_{m1} - \phi_{m2}$) 0.6eVを代入するとFAB処理前後の表面準位密度は表1のように算出された。未処理のマイカ試料の表面準位密度は 3.7×10^{13} states cm⁻² eV⁻¹であるのに対し、20分間のFAB処理後では約3倍の 1.2×10^{14} states cm⁻² eV⁻¹に増加した。この現象は、XPSやAFMの結果からナトリウム及びカリウムの除去と表面の変形に伴う欠陥の増加に起因するものと考えられる。

以上のようにFAB処理による表面改質の結果、マイカの表面準位密度が増加することが明かとなった。このような結果に基づき、FAB処理前後でマイカの表面準位が表面領域の電気伝導と光電子放出にどのように係わっているのか以下に検討を行う。

3-2 表面電流による光電子放出の閾い値の変化

20分間のFAB処理を行った試料と未処理の試料について、低エネルギー電子分光装置（理研計器製、AC-1）を用い、光電子放出の閾い値の測定を行った。図7は、放出光電子のFowler's plotsで、直線に外挿されたFowler's plotsと横軸との交点がマイカ表面からの光電子放出の閾い値である。即ち、この閾い値エネルギーは、真空準位からマイカ表面における電子の占有準位までのエネルギー差を示すものである。

また、放出される電子数は非常に微少なことから、光電子放出に伴う正電荷の蓄積による表面電位の影響は無視しうるものと考えられる。図7より未処理とFAB処理の試料の閾い値は、それぞれ5.32eVと5.03eVとなり、FAB処理を施した試料の方が約0.3eV低い。この理由については、3-3節で詳しく述べる。

図7 未処理及びFAB処理試料における光放出電子スペクトル

Fig.7 Photoelectron emission spectra for Untreated and FAB-treated mica

FAB処理が表面の電気伝導に及ぼす影響について検討するため、未処理の試料共々、20℃、35% RHの雰囲気中で平行金電極間に電圧を印加して表面電流を測定した。結果を図8に示す。すべての試料で電流は電圧（10～200V）に対しオーミックな特性を示し、FAB処理の試料の電流値は未処理に比べ約5桁増加した。また、これらの試料を20℃、

図8 未処理及びFAB処理試料の電圧-表面電流特性

Fig.8 Applied voltage vs. Surface current for Untreated and FAB-treated mica

図9 表面電流の湿度依存性

Fig.9 Comparison of humidity dependence of surface currents for Untreated and FAB-treated mica

10～95%RHの雰囲気中で平行金電極間に109Vの電圧を印加して表面電流を測定したところ、図9に示すように未処理の試料は湿度により電流値が大きく変化したのに対し、FAB処理を行った試料では湿度に対する依存性がまったく認められなかった。

このようなFAB処理の結果については、3-1節で述べたように、表面近傍におけるカリウムとナトリウムのエッチングによる消失がXPSにより検証されている。また一方、AFMによる表面観察に基づき、約1nmの深さの表面層（単分子層）に構造変化が生じていることが確認されている。即ち、FAB処理を施したマイカ表面層では、キャリアとな

図10 表面電流に対する光電子放出の閾値の変化

Fig.10 Dependence of photothreshold on surface current for (a) Untreated mica and (b) FAB-treated mica

るイオンが消失し、構造変化に起因する欠陥準位がドナーとして働いていると考えられる。従って、マイカ表面では主たるキャリアがイオンの場合は湿度依存性が顕著であるが、湿度依存性が見られない導電現象は、電子が支配的であることを示しているものと考えられる。次に、このような単分子層を含む表面領域における伝導電子の振る舞いを検討するため、表面電流と光電子放出との関連性を調べた。

まず、表面電流が光電子放出の閾値に及ぼす影響を明らかにするために、平行金電極に電圧を印加しながら、上述したものと同様の方法で光放出電子に関するエネルギーの閾値を求めた。結果を図10(a)(b)に示す。

未処理の試料の閾値は表面電流に依存せずほとんど変化しないが、FAB処理した試料の閾値は表面電流の増加に伴い5.0eVから急激に増加し、表面電流 2.7×10^{-8} Aで、5.8 eVに飽和した。

このような光電子放出の閾値の変化は、FAB処理を行った試料にのみ見られることから、表面の導電機構が密接

に関係しているものと考えられる。前述したように、20分間のFAB処理ではマイカの単分子層に相当する表面深さ約1nmの改質が行われた結果、表面に欠陥が生じ、表面電流は電子性伝導となっている。従って、マイカの表面領域の電流の主たるキャリアである電子は同時に光放出の対象としての電子でもあり、表面電流は光電子の放出を制御するように働いていると考えられる。詳述すれば、FAB処理を施した試料からの光放出電子は、5.0eVから5.8eVの表面準位を介して放出され、電圧が印加されると浅い準位から放出されるべき電子から深い準位の電子にかけて順次伝導電子となって表面領域を流れ始めることを実験結果は示している。この伝導電子は、印加電界によりある運動エネルギー(X方向)を持っているため、光照射した際に伝導電子が光を吸収しても、大気中(Z方向)へ放出されにくいことが考えられる。従って、表面電流が増加すると、光放出電子はより深い表面準位を介して放出され、光電子放出の閾値が増加していく結果となる。一方、未処理の試料の表面電流はイオンが支配的であり、光電子放出の閾値には影響しない。以上のことから、FAB処理された試料の表面電流は、単分子層のみ改質された表面領域を流れ、その領域における表面準位が電子性伝導に重要な役割を果たしているものと考えられる。

3-3 照射光強度が光電子放出の閾値に及ぼす影響

光電子放出の閾値は、上述したように電子性表面電流に大きく依存することが明らかになった。一方で、光電子放出の閾値は照射光強度にも大きく影響を受け、例えば照射光強度の増加に伴い、その閾値が低エネルギー側にシフトすることも認められており⁽¹⁹⁾、このように変化する光電子放出の閾値は、マイカ表面に存在する擬フェルミ準位を意味するものと考えられる⁽²⁰⁾。

また、ピコ秒蛍光測定装置(浜松ホトニクス製)を用いてマイカの蛍光スペクトルを測定したところ、励起光337nm(窒素レーザー)に対し、スペクトルはブロードであるものの約470nm付近にピークが認められ、蛍光寿命は約1.4nsであった。このようなスペクトルは、マイカの表面近傍における様々なエネルギー準位からの励起電子により蛍光を発していることを表しているものと考えられる。励起電子が3-2節で述べたマイカの最も深い表面準位(5.8eV)からのものが主であると仮定すると、励起光(3.68eV)と発光ピーク(2.64eV)間のストークスシフトが約1eVであることから、励起電子が基底状態に移移するエネルギー準位は約4.8eVとなり、3-2節で得られたマイカの表面準位のほぼ上端(5.0eV)に近い値となる。

次に表面領域における電子の振る舞いを更に明らかにするため、平行金電極間に電圧を印加した状態で(それぞれ0V, 109V, 200V)強度の異なる単色光を照射し、光電子放出の閾値の測定を行った。その結果、図11(a)に示されるように、未処理の試料では光強度を増加させても閾値は

図11 光照射強度に対する光放出電子の閾値の変化

Fig.11 Variation of photothreshold with light intensity for (a) Untreated mica and (b) FAB-treated mica

単調に減少するのみで、表面電流の大きさに関わらず、その傾向は同じであった。これに反してFAB処理した試料の光電子放出の閾値は、図11(b)に示すように照射光強度で顕著な変化をみせた。表面電流が流れていない場合、閾値は光量の増加に伴い5.4eVから5.0eVまで急激に減少し、光強度1000nWで5.0eVに飽和した。これは、3-1節で述べたようにFAB処理によって表面準位密度が増加したため、光励起した電子が浅い表面準位に遷移する確率が増すことに起因した現象と考えられる。

一方、表面電流が増加すると光量の増加に伴い、閾値は5.6 eVから5.4 eVへと変化し（表面電流 1.8×10^{-8} A の場合）、さらに電流が増加すると（表面電流 3.6×10^{-8} A の

場合）光量にはもはや依存せず5.8eVで一定の値となった。このように閾値の光強度依存性は、未処理の場合に比べ、FAB処理した試料では表面電流に大きく左右される結果となった。即ち FAB処理を行うと、3-1節及び3-2節で述べたようにマイカ表面の導電機構が電子性伝導となり、電子は5.0eVから5.8eVの範囲の表面準位を移動することができる。したがって、大きな表面電流が流れた場合（表面電流 3.6×10^{-8} A）、5.8 eVより浅い準位にトラップされている電子は全て表面電導のキャリアとなるため、更に光強度を上げて光電子放出の閾値は5.8eVに固定されてしまう。

以上の結果より、マイカ表面の電子状態をモデル化すると、図12に示すようにマイカの表面領域で電子の占める最も浅い準位は5.0eVで、最も深い準位は充満帯の最上端に相当する5.8 eVと表すことができる。

図12 マイカ表面の電子エネルギー状態

Fig.12 Energy band diagram for the surface area of Muscovite mica

3-4 表面領域における光励起電流

マイカの表面領域の電子性伝導に表面準位がどのように関与しているかを更に明らかにするためには、UV光照射下における表面電導を詳しく検討する必要がある。そのため、未処理とFAB処理の試料について重水素ランプを光源とした単色光を照射した時に流れる表面の光励起電流を測定し

図13 未処理試料における光励起電流

Fig.13 Photocurrent vs Photon energy for Untreated mica

た。重水素ランプを用いた理由は、前記の2つの実験で用いたキセノンランプより200~300nmの波長域における照射光強度が大きいためである。

その結果、FAB処理の試料では光励起電流が全く観測されなかったが、未処理の試料では図13に示すように5.0eV以上の照射エネルギーから増大する光励起電流が観測された。

前述したように、FAB処理を行った場合、電子が表面電導の主たるキャリアとなり、その表面電流は未処理の試料に比べ約5桁増加する。このため、FAB処理を施した試料の光励起電流は、この大きな表面電流に対して極めて小さな割合でしか発生せず、光励起電流としては検出されなかった。一方、表面電流の主たるキャリアがイオンである未処理の試料では光励起電流が観測され、光励起電子による電流が表面電流の主キャリアの違いによって発現することは当然と言える。

本実験に用いたマイカ (Muscovite) の光学的吸収端から求めた禁止帯幅は、約4.2eVである。したがって、未処理の試料の光励起電流がBand to Band excitationに基づいた伝導であれば、4.2eV以上の照射エネルギーから観測されなければならない。しかしながら、観測された光励起電流は5.0eVからであり、未処理の試料表面の光励起電流は、3-3節で考察したようにFAB処理を施した試料でみられた表面準位を介した電子移動と同じ機構によるものと考えられる。即ち、マイカ表面の最も浅い準位は3-3節で述べたように5.0eVであり、未処理の試料に光を照射した場合、マイカ表面の最も浅い準位 (5.0eV) にトラップされていた電子が放出され、その空いた空準位に隣接した表面準位から電子が移動し、また一方、一旦放出された電子が他の表面準位に移る過程を経て、表面領域における光励起電流になるものと考えられる。

以上の結果より、表面領域における光励起電流は、Band

to Band excitation によって生じるのではなく、5.0 eVより深い準位に存在する電子の励起に基づいた現象であることが明らかとなった。

4. まとめ

中性アルゴンビームを用いてマイカの表面を処理した結果 (FAB処理)、ナトリウム及びカリウムがエッチングされ、深さ約1nmの変形が生じ、表面準位密度が約3倍に増加した。このような表面準位密度の変化は、マイカの光電子放出の閾値に影響を与え、FAB処理を施した試料では未処理の試料に比べて約0.3eV低くなった。一方、FAB処理により、表面電流は約5桁増大し、且つ湿度に対する依存性が全く認められなかった。この現象は、FAB処理を施したマイカ表面の導電機構がイオン性伝導から電子性伝導に変化したためと考えられる。

更に、表面電流が電子性伝導の場合 (FAB処理後のマイカ)、電流の増加に伴い光電子放出の閾値が5.0eVから5.8 eVに増大して飽和に至り、また閾値の光強度依存性も著しく変化する。このような表面電流の光電子放出現象に対する影響は、主たるキャリアがイオンの場合 (未処理のマイカ) には殆ど認められないことから、電子が主たるキャリアの導電現象はマイカ表面の浅い準位 (5.0eV) と深い準位 (5.8eV) 間の表面準位を介して電子が移動することによるものと考えられる。また、マイカ表面で自由電子の占めうる最も浅い表面準位が5.0eVであることは、未処理のマイカの光励起電流が、それ以下の光エネルギーで観測されないことから裏付けられる。

以上のように、マイカの表面準位は光電子放出のみならず、表面領域における電子性伝導に重要な役割を果たすものである。

最後に本研究を進めるにあたり、有益な御助言を頂いた中央大学理工学部遠藤正雄教授並びに徳丸洋三教授、また実験に御協力頂いた現富士電機村松充氏に深く感謝致します。

(平成10年11月13日受付、平成11年 5月29日再受付)

参考文献

- (1) A. K. Jonscher and T. Ramdeen, "Transient Dielectric Responce of Conduction on Humid Mica", IEEE Trans.-EI, 22, p. 35-39 (1987)
- (2) D. S. McIlhagger and E. C. Salthous, "Insulator Surface Conduction", Proc. IEE, 112, p. 1468-1473 (1965)
- (3) J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. A. Lawrence and R. H. Friend, "Conjugated polymer materials: Opportunities in electronics, optoelectronics, and molecular electronics", Kluwer Academic Publishers, p. 221-245 (1990)
- (4) J. Janata and M. Josowicz, "Organic polymer films for solid state sensor application", Solid State Conference,

p.273-280 (1987)

- (5) C.Bowlt, "Thermally Stimulated Effects in Dielectrics and Their Application to Radiation Dosimetry", *Contemp. Phys.*, 17, p. 461-482 (1976)
- (6) D.B.Hibbert and A. J.B.Robertson, "The emission of electrons from glass induced by a strong electric field and the mechanism of the silent electric discharge", *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 349, p. 63-79 (1976)
- (7) M.S.Mousa and D.B. Hibbert, "Field emission of electrons from glass tips with internal conducting coats", *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 26, p. 697-703 (1993)
- (8) A.J.B.Robertson, "Exoelectron emission from solids", *Int. J. Electronics*, 51, p.607-619 (1988)
- (9) K.J.Less and E.G.Wilson E.G, "Intrinsic Photoconduction and Photoemission in Polyethylene", *J. Phys. C:Solid State Phys.*, 6, p. 3110-3120 (1973)
- (10) Y.Murata, "Photoelectric Emission and Contact Charging of Some Synthetic High Polymers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18, p.1-8 (1979)
- (11) Y.Yoshino, M.Onoda, Y.Manda and M.Yokoyama, "Electronic States in Polythiophene and Poly(3-methylthiophene) Studied by Photoelectron Spectroscopy in Air", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, p.1606-1608 (1988)
- (12) H.Krupp, "Physical models of static electrification of solids", London:Institute of physics.,p.1-16 (1971)
- (13) J.Franks and A.M. Ghander, "A saddle field ion source of spherical configuration for etching and thinning applications", *Vacuum*, 24, p.489-491 (1974)
- (14) T.Sakakibara, M.Muramatsu, M.Endo and Y.Hashimoto, "Conduction Property of Surface of Mica treated with Fast Atom Bombardment", *Proc. 4th ICPADM*, p.298-301 (1994)
- (15) 松延,有井,犬石:「マイカの高電界電気伝導と絶縁破壊」, *電学誌*, 90, p.1168-1177 (1970)
- (16) H.Kirihara and M. Uda, "Externally quenched air counter for low-energy electron emission measurements", *Rev. Sci. Instrum.*, 52, p.68-70 (1981)
- (17) T.Mizutani, Y.Takai, T.Osawa and M.Ieda, "Barrier heights and surface states of metal-polymer(PET) contacts", *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 9, p.2253-2259 (1976)
- (18) A.M.Cowley and S. M.Sze, "Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems", *J. Appl. Phys.*, 36, p.3212-3220 (1965)
- (19) 榊原,橋本:「マイカ表面からの光電子放出現象」, *電学論*, 119-A, p.679-685 (1999)
- (20) P.T.Landsberg and T.S.Moss, "Handbook on Semiconductors", 1, North Holland, p.213-215 (1992)

橋本 雄一

(正員)1961年2月25日生。1983年中央大学理工学部電気工学科卒業。1985年同大学理工学研究科修士課程修了。同年キヤノン株式会社入社。主として電子写真感光材料の研究開発に従事。現在、同社FFプロジェクト所属。

榊原 剛

(正員)1934年9月12日生。1957年慶應義塾大学工学部電気工学科卒業。同年理化学研究所入所、電気材料に対する放射線の影響に関する研究に従事。1968年中央大学理工学部専任講師、1970年助教授。工学博士。固体誘電体の電気物性に関する研究に従事。