

2010年3月

レーザー光電子放出における光電子の非弾性散乱機構

物質系専攻 47-086059 山本 真祐子

指導教員：川合 眞紀(教授)、高木 紀明(准教授)

キーワード：レーザー光電子分光、フォノン、非弾性散乱、表面振動分光

【緒言】

光電子分光法は物質の電子状態を調べるために広く用いられている。光源にレーザー光を用いるレーザー光電子分光(LPES)は、時間幅が短い・エネルギー線幅が狭いといったレーザー光の特徴を活かし、時間分解多光子光電子分光や超高エネルギー分解能光電子分光として物質科学において重要な地位を占めている。ここで用いるレーザー光のエネルギーは数 eV と低く、物質の仕事関数に近い。つまり、レーザーによって励起された光電子は非常に低速である。この放出光電子が低速であることを活かした新たな展開が考えられる。

光電子放出過程において、光励起された電子は固体表面を横切り弾性的に真空中に放出される。電子が十分に低速の場合、電子が表面を横切る時間が長くなることで表面振動素励起との相互作用が大きくなり、振動を励起してエネルギーを損失した光電子に由来する非弾性成分がスペクトルに現れることが予想される。従って LPES を、非弾性過程を利用した新たな表面振動分光法、「レーザー非弾性光電子分光」として利用することが考えられる。これまでに CO 分子が吸着した Cu(001)表面の LPES スペクトルに、CO の分子振動を励起した非弾性成分がステップとして観測されることが確認されている[1]。これから LPES の新奇表面振動分光法としての確立を進めるには低速光電子による振動励起のメカニズムを解明する必要がある。本研究では、Cu(110)表面やその分子吸着面を中心に複数の表面系について LPES 測定を行い、振動励起に必要な条件を実験的に明らかにし、光電子の非弾性散乱機構の解明を目指した。

【実験手法】

励起光として Ti:sapphire レーザー光(2ps, 82 MHz)の周波数を高調波発生器によって 3 倍または 4 倍にした光子 (エネルギーは 4~6 eV) を用いた。入射光は p 偏光で入射角は表面垂直方向に対し 54°である。試料の準備と光電子スペクトルの測定は超高真空($< 5 \times 10^{-11}$ mbar)チャンバー内で行った。Cu(110)と Ag(110)の清浄化は、Ar⁺スパッタリングとアニーリングにより行った。酸素吸着面は清浄表面を酸素ガスに暴露することで準備した。光電子スペクトルの測定は静電半球型電子エネルギー分析器を用いて表面垂直放出配置で行い、エネルギー分解能は 4 meV である。

【結果と考察】

振動励起の条件

図 1(a)は Cu(110)の清浄表面の LPES スペクトルである。Cu(110)面はフェルミレベル (E_F) 近傍に表面電子構造を持たないため、スペクトル形状はフェルミ・ディラック分布関数に従うと予想される。測定されたスペクトルには、フェルミ・ディラック分布関数を反映した構造に加え、 E_F 下 14.7 meV にステップ構造が観測された。このステップ構造は、酸素吸着によって表面構造を大きく変化させても、ほとんど変化しなかった (図 1(b))。そのためこのステップ構造はバルクフォノンの励起に由来するものであると結論づけた。

様々なモードがあるバルクフォノンの中で 14.7 meV のモードが選択的に励起された理由を考える。励起光エネルギーが仕事関数に非常に近いことから、励起電子のほとんどは、フェルミ面近傍のフェルミ波数 k_F で規定される電子である。図 2 に示す Cu のバルクフォノン分散において Cu(110) の k_F に対応するフォノン (T_1 モード) のエネルギーは 14.4 meV であり、ステップ位置に良く一致している。Cu(110) と電子状態やフォノン分散が類似している Ag(110) の LPES スペクトルにもステップ構造が観測された。そのステップ位置は k_F に対応する T_1 モードのエネルギーに一致した。このことから光電子の非弾性散乱には振動モードと電子の波数の一致が必要であると考えられる。

この条件に従えば、Cu(001) 面では E_F 下 20 meV にフォノン由来のステップ構造が現れると予想されるが、そのような構造は観測されなかった (図 1(c))。別の条件が存在することが示唆される。垂直放出配置で観測している $\bar{\Gamma}$ 点における、Cu(110) と Cu(001) の電子状態は E_F 近傍では非常に似ている。一方、電子励起の終状態に当たる E_F から 4~6 eV 上の非占有状態については、Cu(110) では表面電子状態が存在するのにに対し Cu(001) ではエネルギーギャップである。これにより、電子による振動励起には非占有状態に表面電子状態が必要であるという条件が新たにわかった。CO/Cu(001)、O/Cu(001) の測定ではフォノンや吸着分子由来のステップ構造が現れた。これは、分子吸着により表面对称性が変わり電子状態の折り返しが起きることで、 $\bar{\Gamma}$ 点の非占有状態に表面電子状態が現れこの条件を満たしたためである。

さらに、本研究で観測された振動モードは CO/Cu(001) の C-O 伸縮振動以外は全て表面平行方向に分極していた。光電子が表面平行な基準振動と非弾性相互作用しやすい傾向を示している。

光電子の非弾性散乱機構

電子の非弾性散乱過程を利用した表面振動分光法として高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) がある。これは電子線を照射し反射された電子のエネルギーを測定する手法である。LPES における光電子の振動励起を「光励起により生成した電子による HREELS」と見なし、HREELS で確立されている電子の非弾性散乱機構をもとに光電子の散乱について考察する。HREELS の散乱機構は双極子散乱・衝突散乱・共鳴散乱に分けられる。ま

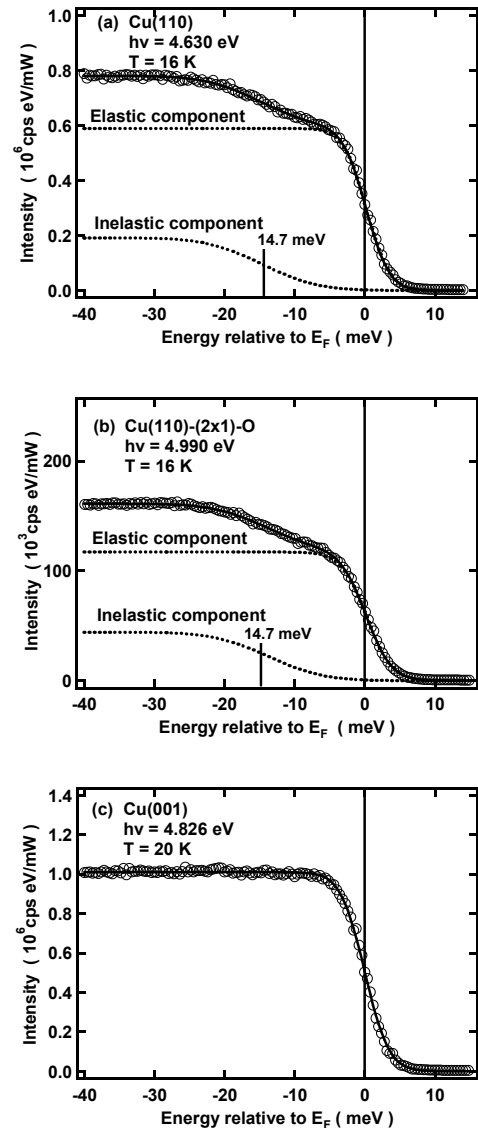


Fig.1 LPE spectra of (a) clean Cu(110), (b) O/Cu(110), (c) clean Cu(001).

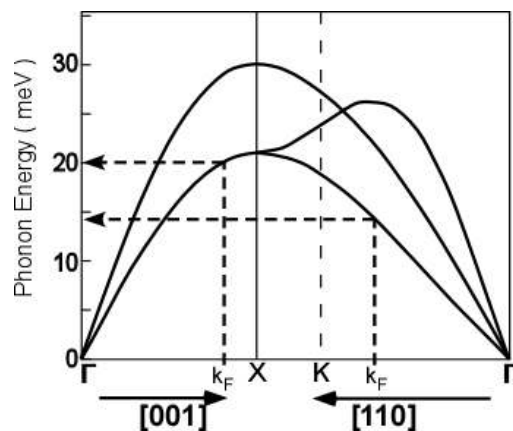


Fig.2 Bulk phonon dispersion of [001] and [110] direction of copper [2].

ず、双極子散乱では表面垂直選択則が働くが、LPESで観測される振動モードはこれに当てはまらないことから光電子の散乱は双極子散乱によるものではない。次に、衝突散乱の場合は電子の運動エネルギーが大きくなるほど散乱断面積が大きくなる傾向がある。しかし、Cu(110)のバルクフォノン励起による非弾性成分の大きさを入射光エネルギーに対してプロットすると、非弾性成分は電子の運動エネルギーが大きくなるほど小さくなっている (図 3(a))。つまり衝突散乱も光電子の散乱機構からは除外される。そこで LPES の非弾性散乱は共鳴散乱によるものと考えられる。つまり、光電子は吸着分子や表面近傍に由来する非占有電子準位に一時的に捕捉され負イオン状態を作り、その状態が緩和する際に振動励起を伴い光電子が放出される。この機構は、振動励起に非占有電子状態が必要であるという条件とも矛盾しない。

最後に、Cu(110)のスペクトルの入射光エネルギー依存性を考察する。光電子スペクトルの弾性成分の大きさは入射光エネルギーに対しほとんど相関がない (図 3(b))。弾性成分と非弾性成分で励起光エネルギー依存性が異なっている。これは光励起確率によって強度が決定される弾性成分に対して非弾性成分の強度はそれだけでは決定されないことを示している。光励起で生成した電子のうち表面ポテンシャルによって本来は真空中に出て来られない電子が、表面近傍で振動を励起することで新たに真空中に放出される「チャンネル」が開き、真空中に放出されたと考えることができる。

【結言】

レーザー非弾性光電子分光を用いて Cu(110)表面を中心に複数の表面系の測定を行い、フォノン・吸着分子振動を検出することに成功した。検出された振動モードの解析や入射光エネルギー依存性から非弾性振動励起に必要なとされる条件を見出し、さらに光電子の非弾性散乱機構のモデルを提示した。

[1] R. Arafune *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 207601 (2005).

[2] E. Svensson *et al.*, Phys. Rev. **155**, 619 (1967).

【学会発表】

・M. Yamamoto, R. Arafune, N. Takagi, M. Kawai, European Conference on Surface Science 26 (2009 Parma, Italy) “Phonon Excitation by Inelastic Scattering of Photoelectron on Cu(110) and Ag(110)”

他 日本物理学会など口頭発表 5 件

【発表論文】

R. Arafune, M. Q. Yamamoto, N. Takagi, M. Kawai, “Mechanism of vibrational excitation in inelastic photoemission from surfaces”, Phys. Rev. B **80**, 073407 (2009).

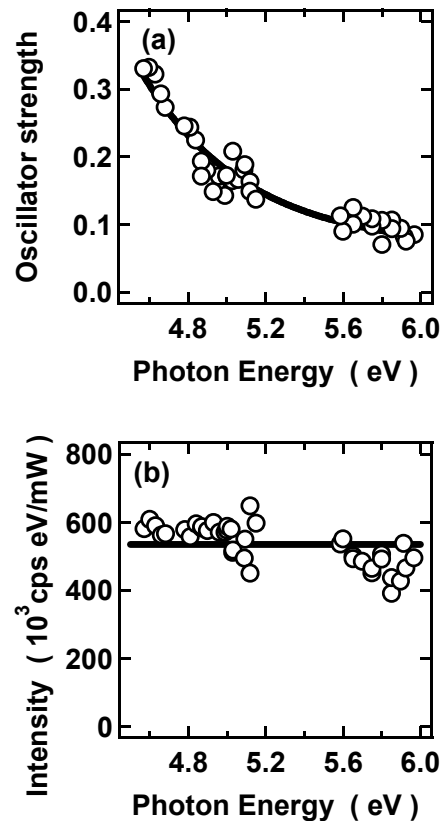


Fig.3 Photon energy dependence of (a) inelastic component, (b) elastic component.