

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

レーザー光電子放出における
光電子の非弾性散乱機構

2010年1月26日提出

指導教員：川合 眞紀 教授 印
高木 紀明 准教授 印

086059：山本 真祐子

目次

第一章	序論.....	4
第一節	はじめに.....	4
第二節	金属表面の振動分光.....	5
第三節	本研究の位置づけと目的.....	7
第二章	測定原理.....	9
第一節	レーザー非弾性光電子分光法.....	9
第一項	光電子分光法(PES).....	9
第二項	レーザー非弾性光電子分光法とその研究例.....	11
第二節	高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS)	14
第三章	実験.....	17
第一節	超高真空装置.....	17
第二節	光学系装置.....	20
第三節	試料の準備.....	21
第四章	測定結果.....	24
第一節	Cu(110)清浄表面の LPES スペクトル.....	24
第二節	Cu(110)-p(2×1)-O 表面の LPES スペクトル.....	30
第三節	Clean Ag(110).....	33
第五章	考察.....	39
第一節	振動励起の条件.....	39
第一項	Cu(110)のステップ構造の起源.....	39
第二項	振動励起の条件(1)：波数の一致.....	41
第三項	Cu(001)表面の測定結果.....	43
第四項	振動励起の条件(2)：表面の電子状態.....	46
第五項	振動励起の条件(3)：表面平行の振動モード.....	48
第二節	光電子の非弾性散乱機構.....	51
第一項	電子の散乱機構.....	51
第二項	低速電子の光電子放出過程.....	53
第三項	STM-IETS との比較.....	55
第六章	展開：C ₂ H ₄ /Cu(110)の測定.....	59
第一節	C ₂ H ₄ /Cu(110)について.....	59
第二節	HREELS による測定.....	61
第三節	LPES による測定.....	67
第四節	考察.....	73
第一項	吸着温度の変化.....	73
第二項	LPES スペクトルの励起光エネルギー依存性.....	75

第七章	まとめ	78
第一節	本研究のまとめ	78
第二節	課題と今後の展望	78
謝辞	79	

第一章 序論

第一節 はじめに

光電子分光法(Photoemission spectroscopy : PES)は物質にあるエネルギーの光を当て、光電効果によって放出される電子のエネルギー、運動量を測定する実験手法であり、物質の電子状態を知るために古くから広く用いられている。物質の電子状態は物質の化学的・物理的性質を決定する重要な要因であり、それらの性質を理解するためにはなくてはならない情報である。PES の測定対象は気体分子、固体、液体など幅広く、励起光のエネルギーを変えることで価電子から内殻電子までを励起することができ、求める情報に合わせて使い分けることができる。

従来光電子分光にはガス放電管や X 線管、放射光が用いられていたが、近年、光源にレーザー光を用いるレーザー光電子分光(Laser photoemission spectroscopy : LPES)が広く用いられるようになってきている。レーザーには、(1)エネルギー幅が狭く、強度の強い光であるため高エネルギー分解能が実現できる、(2)パルス性を利用することで高い時間分解能を実現できる、などの特性がある。(1)の特性を利用した超高エネルギー分解能光電子分光では物質のフェルミ・レベル近傍の詳細な電子状態を得ることができる。たとえば、f 電子系超伝導物質の 1 meV 以下の幅の狭い超伝導ギャップを測定したとの報告がある[a]。(2)の性質を利用した手法には時間分解多光子光電子分光がある。フェムト秒時間分解能を達成した 2 光子光電子分光によって物質の非占有準位の電子状態や、電子状態のダイナミクスを観測することができるようになった[b]。このようにレーザーの特性を活かしたさまざまな PES が利用されている。

レーザーの持つ特徴としてはさらに、一般的なレーザー光のエネルギーが数 eV と低く、物質の仕事関数に近いことがあげられる。従って光のエネルギーが低い場合、放出される光電子は非常に低速である。光電子が低速であるという性質を活かした新たな展開が考えられる。電子が低速であるほど表面領域を通り抜ける時間が長くなるために、電子と表面振動素励起との相互作用が大きくなることが予想される。このとき、振動を励起してエネルギーを失うという非弾性的な光電子放出過程を経た光電子に由来する非弾性成分がスペクトル中に現れるはずである。

一般的な光電子スペクトルの解釈では、ほとんどの電子は弾性的に放出されているとみなされてきた。つまり非弾性的な相互作用を経て放出された電子はバックグラウンドとしてスペクトルの解析の際には無視されてきた。しかし、このような光電子スペクトル中の非弾性成分の解析を進めることで、レーザー光電子スペクトルから新たに表面振動に関する情報を得ることが期待できる。つまり、LPES を用いて表面振動の観測を行う新たな測定手法が考えられる。本研究では、この手法を「レーザー非弾性光電子分光法」という新奇表面振動分光法として確立することを最終的な目標としている。

第二節 金属表面の振動分光

表面振動分光法はその名の通り表面における振動のエネルギーを観測するための手法である。表面における振動は大きく 3 つに分けられる。表面格子振動(表面フォノン)、吸着分子内振動、吸着分子—基板原子間振動である。固体基板の上に分子が吸着する場合、これらの表面振動の振動エネルギーは各元素、ならびに原子間の結合状態に応じた固有の値をとる。そこで表面振動のエネルギーを測定し、既知のデータと比較することなどによって吸着分子の吸着状態を知ることができる。表 1.1 に代表的な表面振動分光法についてまとめた[c,d,e,f]。

高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)とは数 eV～数十 eV のエネルギーを持つ単色化した電子線を固体表面に照射し、非弾性散乱された電子のエネルギー損失スペクトルを測定することで振動を観測する手法である。広いエネルギー範囲で測定をすることができ、角度分解測定も可能である。HREELS の原理についての詳細は第 2 章第 2 節で述べる。

赤外反射吸収分光法(IRAS)では試料に赤外光を照射し、反射された光の吸収スペクトルを測定する。光源の問題により測定できるエネルギー範囲が限られているものの、エネルギー分解能に優れ、吸着分子の振動を測定するために広く用いられている手法である。

原子線を用いた表面振動分光として He 原子線散乱法(HAS)がある。He 原子線を試料に照射し、反射された He 原子の速度計測によってフォノンのエネルギーを求める。角度分解測定が可能で、表面フォノンの測定に用いられる。

表面増強ラマン分光法(SERS)は IRAS と相補的な振動分光法で、IRAS で現れない振動モードも、ラマン活性であれば観測することができる。単色光を試料に照射すると、分子振動による分極率の変化によって励起光から周波数がシフトしたラマン散乱光が発生する。このラマン散乱の周波数の変化は表面振動の振動数に対応している。

和周波発生法(SFG)は可視光(周波数 ω_1)と赤外光(周波数 ω_2)を試料にあて、発生した和周波(周波数 $\omega_1 + \omega_2$)の光を測定する[g]。和周波光は赤外光の振動数と表面振動の振動数が一致するときに発生するため、赤外光の周波数を掃引することでスペクトルを得られる。このときの振動は赤外活性かつラマン活性である必要がある。レーザー光を使用するため、時間分解能を上げることが可能である。

非弾性トンネル電流分光法(STM-IETS)では、走査トンネル顕微鏡(STM)を使用する。電子が STM の探針から吸着分子の共鳴準位を介して基板金属にトンネルする際に、振動励起によって電子のトンネル確率が変化することを利用して表面振動を検出する。特に空間分解能に優れた手法である。

表 1.1 表面振動分光法の比較

	Probe	Energy resolution	Time resolution	Selection rule
高分解能電子エネルギー損失分光法 HREELS (dipole scattering)	電子	$>1 \text{ meV}$	$1 \mu\text{s} \sim 1 \text{ ms}$	表面垂直双極子選択則
赤外反射吸収分光法 IRAS	赤外光	$\leq 0.1 \text{ meV}$	$1 \mu\text{s} \sim 1 \text{ ms}$	表面垂直双極子選択則
He 原子線散乱法 HAS	He 原子	$\leq 0.1 \text{ meV}$	\times	-
表面増強ラマン分光法 SERS	単色レーザー光	$\leq 0.1 \text{ meV}$	$>1 \text{ ps}$	ラマン活性
和周波発生法 SFG	赤外 + 可視光レーザー	$>1 \text{ meV}$	$\leq 1 \text{ ps}$	赤外活性かつラマン活性
非弾性トンネル電流分光法 STM-IETS	トンネル電子	$>1 \text{ meV}$	\times	?

第三節 本研究の位置づけと目的

これまでに、Cu(001)表面の CO 吸着表面の LPES スペクトルにおいて電子の非弾性振動励起相互作用に由来する構造が観測されている[h,i]。このときには Cu-CO の束縛回転振動および CO 分子の C-O 伸縮振動が検出された。この結果の詳細は第二章で紹介する。このように、LPES を分子吸着表面の系に適用した例から、実際に表面振動が検出できることが確認された。

LPES は既存の振動分光法と比較すると、光電子を用いておりこれまでにない振動励起過程を利用した振動分光法である。そのため従来の手法で検出できなかった振動を検出可能となる可能性がある。さらに、角度分解測定を行うことで分散関係を調べたり、パルス・レーザーを使用して高い時間分解能を実現したりすることもできる。一方で、振動励起の選択則や振動励起の散乱断面積など解明されていない点も残されている。これらの点の解明は、LPES の振動分光法としての確立につながると同時に電子と表面振動素励起の相互作用を解明していくということでもある。これは表面振動の励起機構を解明するという点で表面科学の分野で重要である。しかし同時に、光電子放出の物理を理解するという点で光物性の分野でも重要な問題である。実用上役に立つ例としては、高エネルギー分解能光電子分光などの同じくレーザーを使用した光電子分光法のスペクトルを解釈する上で有効であると考えられる。

このような議論をするためには、まずレーザー非弾性光電子分光法をさまざまな条件の系に適用し、系統的に行われた測定結果を蓄積することが必要である。本研究では Cu(110) 基板を中心としたさまざまな分子吸着表面にレーザー非弾性光電子分光を適用し、それらの結果をもとに振動励起の選択則と光電子の放出・散乱過程の機構の解明を目指した。

以下本論文の構成を述べる。第二章では測定に用いた手法の原理を紹介する。第三章では測定に用いた装置の説明を行う。第四章では測定結果を示す。第五章では測定結果から考察を行う。第六章では第五章の考察結果を踏まえてエチレン吸着面の測定結果、議論を示す。第七章はまとめである。

参考文献

- [a] T. Kiss, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057001 (2005).
- [b] U. Höfer, *et al.*, *Science* **277**, 1480 (1997).
- [c] 日本化学会, “実験科学講座 第5版 13 表面・界面”, 丸善 (1993).
- [d] 日本化学会, “実験科学講座 第4版 13 表面・界面”, 丸善 (1993).
- [e] 小間 篤 他編, “表面物性工学ハンドブック 第2版”, 丸善, (2007).
- [f] J. T. Yates, Jr. and T. E. Madey, “Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces”, Plenum Press (1987).
- [g] 叶 深, 大澤 雅俊, 表面科学 **24**, 740 (2003).
- [h] R. Arafune, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 207601 (2005).
- [i] R. Arafune, *et al.*, *Surf. Sci.* **600**, 3536 (2006).

第二章 測定原理

第一節 レーザー非弾性光電子分光法

第一項 光電子分光法(PES)

本項では一般的な光電子分光について説明する。光電子分光とは試料に光を当て、光電効果によって放出される電子から原子・分子の電子状態を知るための手法である。光電効果によって放出される光電子の運動エネルギー E_k は光子のエネルギー $h\nu$ 、電子の結合エネルギー E_B 、試料の仕事関数 ϕ を用いて以下のように表わされる[a]。

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (1)$$

この関係を図で表したのが図 2.1 である。光電子分光法で直接測定する値は E_k である。 $h\nu$ は既知であるので、 ϕ が分かっているれば E_B を求めることが可能である。

光電子分光法は励起光のエネルギーによって紫外光電子分光法(UPS)と X 線光電子分光法(XPS)の 2 つに大別することができる。

UPS は数 eV～数十 eV の紫外光を用いた光電子分光法で、主に価電子が光電子として放出される[b]。光源としては希ガス放電管またはシンクロトロン放射光が使用されている。気体分子の紫外光電子分光では軌道の性質(結合性、反結合性、非結合性など)や縮重度などを調べることができ、化学反応などの化学的性質の理解に役立っている。固体物質についてはフェルミ・レベル近傍の電子状態のバンド構造を調べることで物質の超伝導や電気伝導性などの物性の探求に重要な役割を果たしている。また、一般的な紫外光源のエネルギーである数十 eV の領域では電子の平均自由行程が短いために[c]、表面感度が高い手法として物質表面の電子状態を知る手法としても用いられている。

XPS では入射光のエネルギーが数 keV の軟 X 線源(MgK α 線(1253.6eV)や AlK α 線(1486.6eV)など)が使用されることが多い。目的とする励起光エネルギーやエネルギー分解能によっては高強度で広い波長領域の光が得られるシンクロトロン光を使用する場合もある。XPS では主として、高エネルギーによって励起される内殻電子を解析の対象とする。内殻軌道のエネルギーは元素によって固有であることから物質を構成する元素の定性分析に用いられる。内殻軌道のエネルギーは化学結合を形成する際の外殻電子の電子状態変化によって変化する(化学シフト)のでこの変化の大きさから物質の化学結合の状態を調べることもできる。

図 2.2 に光電子放出の模式図を示す。光電子分光で変化させられるパラメータを示す。 A は偏光ベクトル、 θ_p は入射極角、 ϕ_p は入射方位角、 θ は分析器の極角、 ϕ は分析器の方位角である。固体表面から光電子放出される際、結晶の対称性が崩れるために光電子の運動量の表面垂直成分は保存されないが表面平行な運動量成分は保存される。よって、励起光のエネルギー $h\nu$ を固定し出射極角 θ を変えて測定することで表面平行方向のバンド分散を測定できる。 θ を 0 度に固定すると表面平行方向の運動エネルギーは 0 であるので、励起光のエネルギーを変化させることで表面垂直方向のバンド分散を測定することもできる。

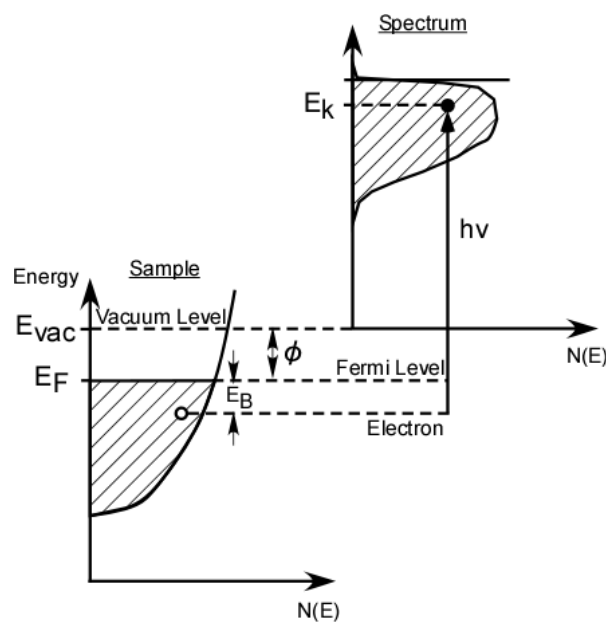


図 2.1 光電子放出のエネルギーダイアグラム

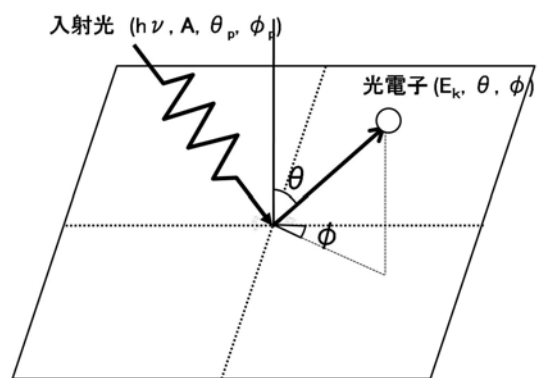


図 2.2 光電子放出の模式図

第二項 レーザー非弾性光電子分光法とその研究例

レーザー光電子分光の光源であるレーザー光のエネルギーはおおむね数 eV であり、UPS の中でも特にエネルギーが低く物質の仕事関数に近い。このとき電子の運動エネルギー E_k は非常に小さくなる、つまり特に低速の電子のみが放出される。電子が低速であるほど表面領域を横切るのにかかる時間が長くなり、表面振動素励起との相互作用が大きくなることが予想される。

この相互作用がスペクトルにおよぼす影響を光電子放出の機構を詳細に検討することによって考える。通常光電子放出の過程において、図 2.3 に示すように、光によって励起された電子のほとんどは図の赤線で示すように弾性的に、つまり、表面振動素励起との相互作用による運動エネルギーの損失なしに放出されていると考えられている。しかし、図の青線で示すように、励起された電子が固体表面を横切って放出される際に分子・格子振動を励起してエネルギーを失うという非弾性的な放出過程も存在しているはずである。フェルミ・レベル近傍に特徴的な電子状態が存在しない場合は弾性的に放出される電子のスペクトル形状はフェルミ・ディラック分布関数によって記述される。非弾的に放出された電子が作る非弾性成分は励起した振動エネルギー分エネルギーを失うため、フェルミ・レベルから振動エネルギー分低い位置に弾性成分の構造の複製構造となって現れると考えられる。電子-振動素励起相互作用が大きくなるとスペクトル中には弾性成分に加えてこの非弾性成分が現れ、図 2.4 に示すようなステップ状の構造が現れることが予想される。

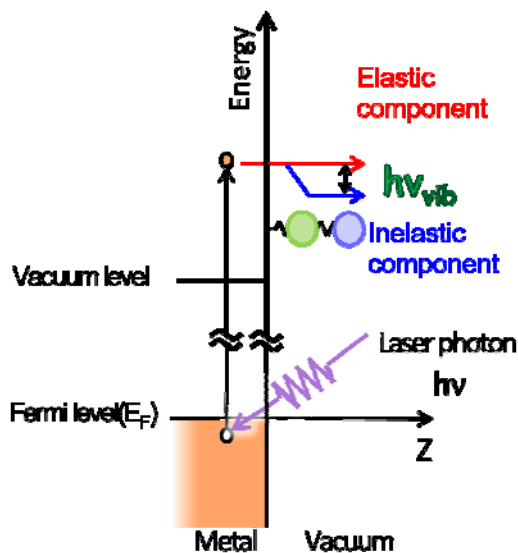


図 2.3 レーザー光電子の弾性放出過程と非弾性放出過程[3]
横軸は Z 軸、縦軸はエネルギーを示す。

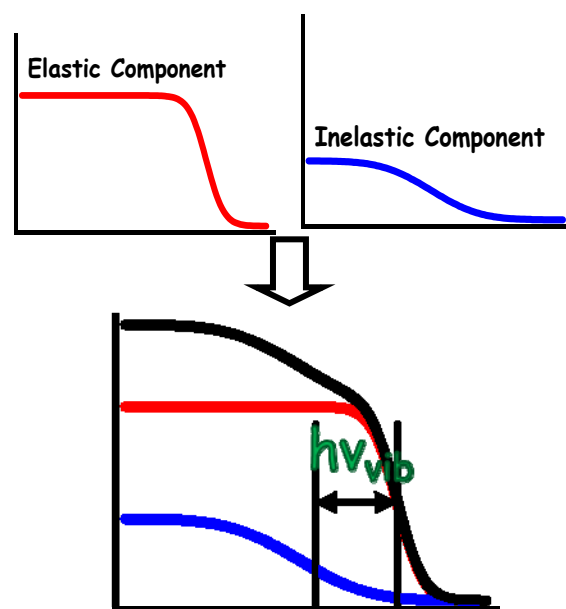


図 2.4 レーザー光電子スペクトル中の弾性成分と非弾性成分

これまでに LPES によって振動を観測した例として Cu(001)表面の清浄表面と CO 吸着表面の結果がある[d,e]。図 2.5、図 2.6 に得られたレーザー光電子スペクトルを示す。入射光エネルギーは 4.826 eV、試料温度は 15 K であった。横軸はフェルミ・レベルに対するエネルギー、縦軸は光電子強度である。Cu(001)の清浄表面のスペクトルはフェルミ・ディラック分布関数に従う形状を示す。一方 CO 吸着表面のスペクトルはフェルミ・レベル下 34.6 meV と 254 meV のところにステップが現れていることが分かる。このステップ構造は IRAS や STM-IETS といった他の振動分光法で得られた CO の振動スペクトルとの比較から、[f,g]、CO 分子の束縛回転モード(FR モード)と CO 分子の分子内伸縮モード(internal stretch モード)の励起に由来することが分かった。このように、これまでにレーザー非弾性光電子分光を用いて吸着分子由来の振動が観測されている。

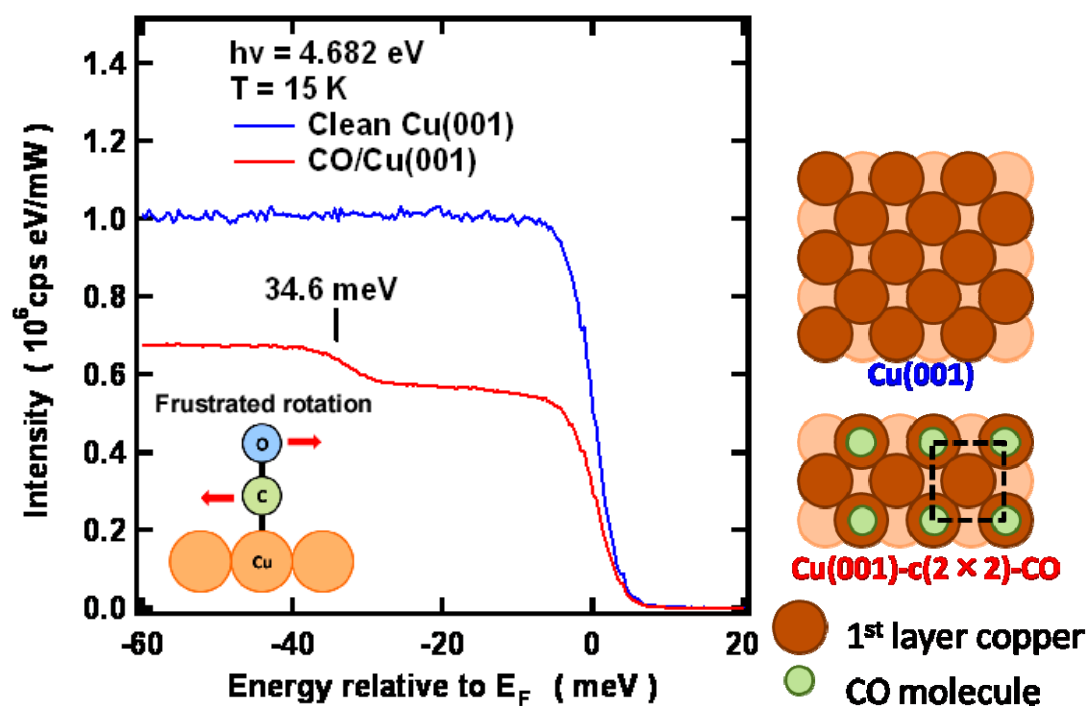


図 2.5 Clean Cu(001)、CO/Cu(001)のレーザー光電子スペクトル
CO の束縛回転モード(FR モード)。右は Clean Cu(001)、CO/Cu(001)の原子配置。

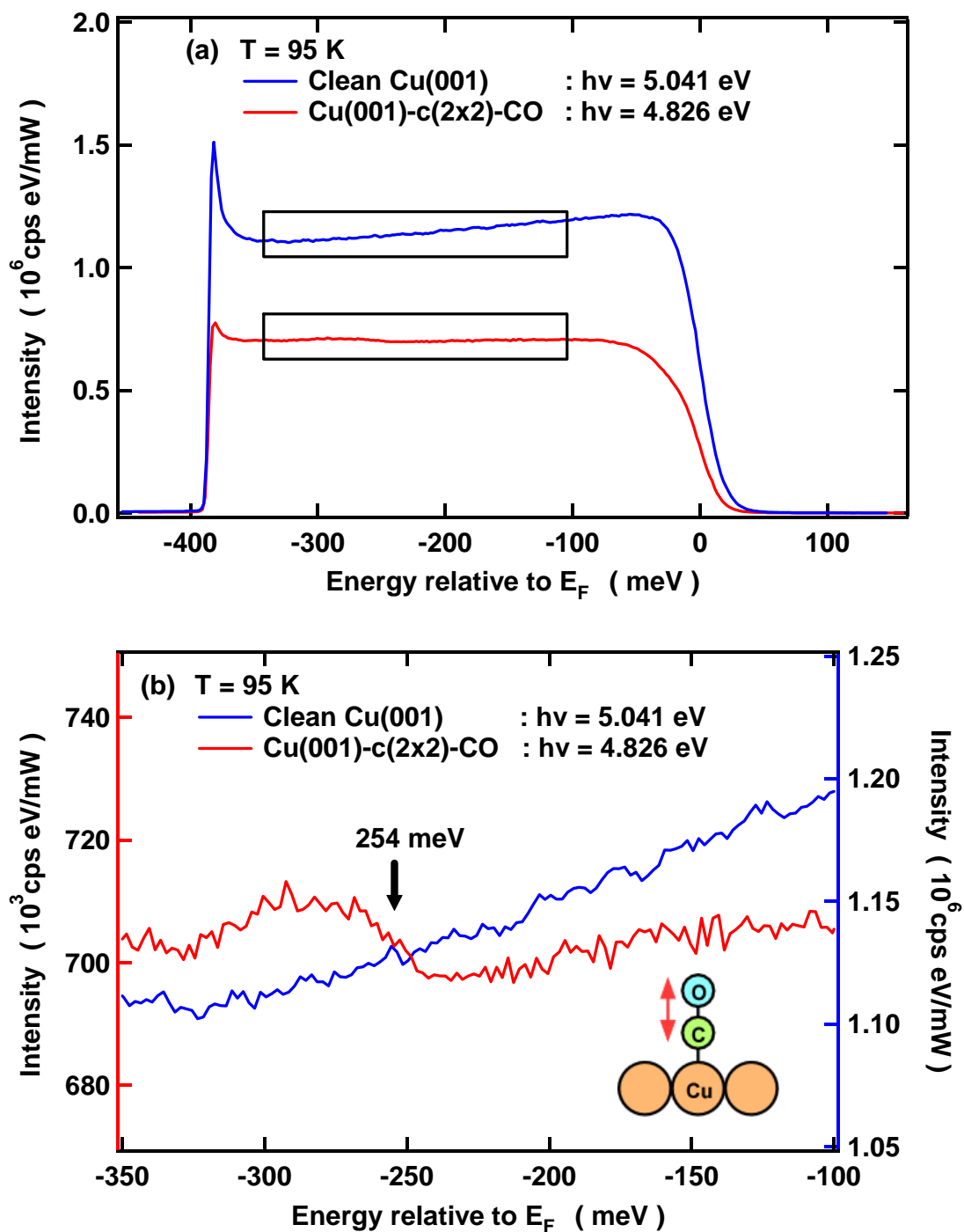


図 2.6 Clean Cu(001)、CO/Cu(001)のレーザー光電子スペクトル
 (a)全範囲のスペクトル、(b)CO の分子内伸縮モード由来のスペクトル形状

第二節 高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS)

本研究では LPES スペクトルに現れたステップ構造の同定を行うために高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) で測定を行い結果を比較した。HREELS は表面振動分光法のうち最も広く用いられている手法の一つである。この手法では数 eV～数十 eV の運動エネルギーを持つ単色化された電子を固体表面に入射し、散乱された電子のエネルギースペクトルを測定する [a,h]。測定対象は吸着原子・分子の振動から表面フォノンまでと広い。また近年装置の改良が進み、エネルギー分解能が半値幅で 1 meV を切る装置も市販されるようになった。

HREELS は電子線による分光法であり、光による分光法と異なる特徴として (1) 測定できるエネルギー領域が広い、(2) 複数のエネルギー損失の機構があるためほとんどの振動モードが観測できる、(3) 光ではなく粒子である電子の散乱を利用しているため、非弾性散乱過程において運動量の授受があり表面ブリルアン・ゾーン全域にわたって分散関係の測定ができる、が挙げられる。(1) については特に IRAS 等の赤外光を用いた手法では測定が困難な低エネルギーの領域で測定が行える利点がある。(2) に関しては双極子散乱、衝突散乱、共鳴散乱の 3 つの機構の違いを利用することで吸着状態の詳細な状態を得ることもできる。

電子が表面振動励起によって非弾性散乱される機構は双極子散乱、衝突散乱、共鳴散乱の 3 つに整理することができる。

(a) 双極子散乱

双極子散乱では振動子のつくる電気双極子の揺らぎと入射電子の電場の間に働く長距離相互作用によって起こる励起過程である。このとき電子は鏡面反射方向近傍に前方散乱される。金属表面では電子の応答が振動に比べると圧倒的に早いため、電気双極子の作る電場は基板電子の遮蔽によって鏡像によって置き換えられる。このために図 2.7 に示すように、電子が感じる双極子モーメントは表面平行では打ち消しあってしまうが、表面垂直方向では 2 倍となる。このため電子は動的双極子モーメントの表面垂直方向の成分とのみ相互作用するという表面垂直双極子選択則が成り立つ。

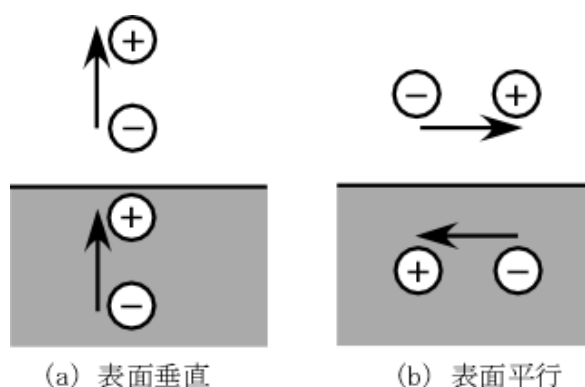


図 2.7 金属表面に吸着した分子の電気双極子と鏡像

(b)衝突散乱

衝突散乱は入射電子が吸着原子のイオンコア（核）によるポテンシャルで散乱される、短距離相互作用による励起過程である。衝突散乱は双極子散乱の場合とは異なり表面垂直双極子選択則は成立せず、表面平行方向に振動する振動モードも励起される。

(c)共鳴散乱

共鳴散乱では分子の非占有軌道に電子が注入され、緩和過程を経て電子が放出されるという短距離相互作用による励起過程である。入射電子の運動エネルギーが特定の値のときにこのように分子振動が共鳴的に励起される。吸着分子のポテンシャルに入射電子が捕えられ一時的に負イオンを形成するが、再び中性状態に戻るとき吸着分子はいろいろな振動準位に落ち着く。このときに電子は振動励起に対応したエネルギーを失う。

3つの散乱機構は電子の散乱方向や電子の運動エネルギーに対して異なる挙動を示す。双極子散乱では散乱電子の角度分布は鏡面反射方向に強い極大を持つ。一方、衝突散乱の角度分布はほぼ等方的であり、共鳴散乱では散乱電子が負イオン共鳴状態を反映した角度分布を示す。よって、鏡面反射方向からずらして測定を行うと、双極子散乱のピークは小さくなり相対的に衝突散乱と共鳴散乱のピークが大きく観測される。入射電子のエネルギー E に対して、双極子散乱では散乱断面積が $1/\sqrt{E}$ に比例する。衝突散乱では入射電子のエネルギーを大きくすると散乱断面積も大きくなる。共鳴散乱では振動励起断面積が共鳴的に大きくなるような入射電子のエネルギー領域が存在する。よって電子の検出角度や電子の運動エネルギーを変化させて測定することで散乱機構を区別することができる。

参考文献

- [a] 日本化学会 編, “第 5 版 実験化学講座 24 表面・界面” 丸善, (2007).
- [b] J. T. Yates, Jr. and T. E. Madey, “Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces” Plenum Press (1987).
- [c] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface. Anal.* **1**, 2 (1979).
- [d] R. Arafune, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 207601 (2005).
- [e] R. Arafune, *et al.*, *Surf. Sci.* **600**, 3536 (2006).
- [f] C. J. Hirschmugl *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 480 (1990).
- [g] L. J. Lauhon and W. Ho, *Phys. Rev. B* **60**, R8525 (1999).
- [h] 小間 篤 他編, “表面物性工学ハンドブック 第 2 版” 丸善, (2007).

第三章 実験

第一節 超高真空装置

測定に用いた装置は大きく分けて、超高真空系と大気中に置かれたレーザー等の光学系の二つの系統で成り立っている。光学系で発生させたパルス・レーザー光を真空系に導入し、真空系内では試料の準備を行い、光電子の測定を行う。

超高真空環境は試料の清浄表面を保持し規定された表面を得るためと光電子と分子が衝突して測定感度が下がることを防ぐために必要である。図 3.1 は真空系の装置の概要図である。この装置は試料を真空系に導入するための **Fast Entry** チャンバー、試料の準備のための **Preparation** チャンバー、光電子の測定のための **Analysis** チャンバーの 3 つで構成されている。**Fast Entry** チャンバーと **Preparation** チャンバーはステンレス製であり、**Analysis** チャンバーは μ メタルという Ni, Fe が主成分の合金を用いて作られる。ミューメタルは LPES の光電子や HREELS の電子が地磁気の影響を受けて進路が曲がることを防ぐために用いられる [a]。各チャンバー内には試料を固定するためのサンプル・ホルダーが取り付けられている。サンプル・ホルダーはマニピュレータ上に取り付けてあり、サンプル位置 (X,Y,Z 軸) と回転角を調節できるようになっている。チャンバー間のサンプル移動はトランスファーロッドを用いて行う。**Preparation** チャンバーには試料の清浄化のためのイオン・スパッタリング用のイオンガン、吸着ガスラインのバルブが設置してある。**Analysis** チャンバーには光電子分析器に加えて試料の状態を確認するための低速電子線回折 (Low energy electron diffraction: LEED)・Auger 電子分光の測定装置が設置してある。また HREELS の測定装置も **Analysis** チャンバーに設置してあるため LPES と HREELS では同じ状態の試料で測定を行うことが可能である。平常時の **Analysis** チャンバーの気圧 (真空度) は 6×10^{-11} mbar であった。

測定は試料を **Analysis** チャンバーのサンプル・ホルダーに固定して測定を行った。測定時には液体ヘリウムをマニピュレータ内に流して試料を冷却した。測定温度を下げることでフェルミ・ディラック分布関数の熱ぼけを小さくすると、フェルミ・レベル近傍の光電子スペクトル形状が明確になり、より低エネルギーのエネルギー損失まで見るようになるからである。測定時の試料温度は 16 K であった。この測定温度はマニピュレータに取り付けた温度計の表示と、Cu(001) のレーザー光電子スペクトルをフェルミ・ディラック分布関数によりフィッティングした結果とを合わせて決定した。

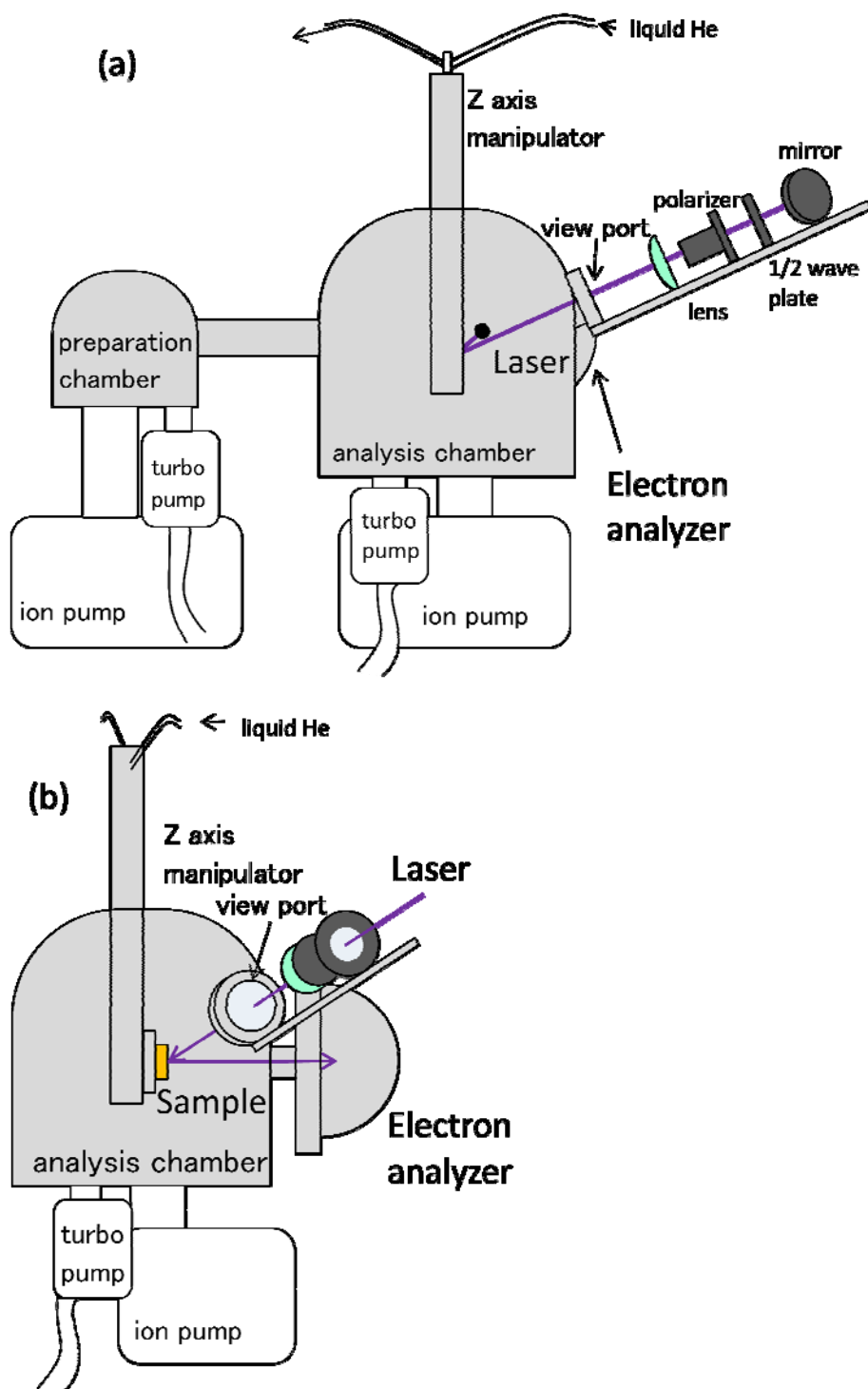


図 3.1 真空系の装置の概要

(a)レーザー光を導入する view port を真横から見た図、(b)電子分析器を真横から見た図

光電子スペクトルを得るために、電子分析器によって光電子を運動エネルギーごとに分

るい分け、光電子数を検出器(チャンネルトロン)でカウントする。光電子の分析器には静電同心半球型電子エネルギー分析器(Omicron EA-125)を使用した。図 3.2 に示すように電子は半球型分析器に入るまでに、まず電子レンズの電場によって減速されたのちにスリットを通りぬける。同心半球形分析器は電氣的に独立な二つの同心の半球で構成されており、この二つの半球の間に作られる電場によってある運動エネルギー(パス・エネルギー)を持つ電子のみが検出器に到達することが出来る仕組みになっている[a,b]。分析器を通り抜けた電子は再びスリットを通り抜けて電子増幅器に入り、増幅された電子を検出器に通して電流として電子数を測定する。電子レンズの電場を走査することで電子の運動エネルギー分布を測定することができる。分析器のエネルギー分解能はスリットの幅とパス・エネルギーの大きさで決まり、スリットの幅が小さいほど、パス・エネルギーが小さいほどエネルギー分解能が高くなる。スリットの幅は 1° 、パス・エネルギーは 0.5 eV に設定した。

本研究の測定では効率良く電子を集めるために試料と電子レンズとの間に -7 V のバイアス電圧をかけた。また、分析器は全て表面垂直放出配置で測定した。

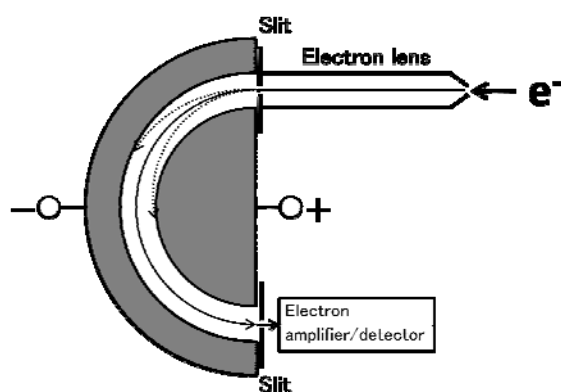


図 3.2 静電同心半球型電子エネルギー分析器

測定装置全体でのエネルギー分解能は 4 meV であった。この値は分析器のエネルギー分解能で決まるレーザー光電子スペクトルの低エネルギー側の立ち上がりの幅から決定した。

図 3.3 に HREELS 装置の概要を示す。表面振動のピーク幅(寿命幅)は 1 meV 程度であるので、HREELS 測定にはフィラメントから飛び出した電子線のエネルギー幅($\sim 0.5 \text{ eV}$)を数 meV 以下に単色化する必要がある。フィラメントから放出された電子線を 2 段のモノクロメータによって単色化したのちに試料に入射し、散乱された電子をアナライザーで再びエネルギー選別してから検出器によって電子スペクトルを得る。

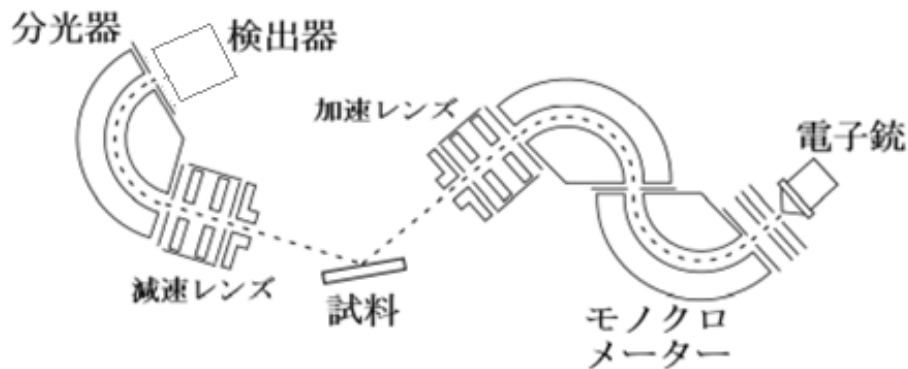


図 3.3 HREELS 装置の概要

HREELS の装置は LPES の光電子分析器と同じ μ メタル製の Analysis チャンバー内に取り付けられており、電子の軌道が地磁気の影響を受けないようになっている。試料温度、試料の状態は LPES の条件と同じであった。測定の条件は試料表面垂直方向に対する入射角が 60° 、エネルギー分解能は約 4 meV であった。

第二節 光学系装置

本節では大気中の光学系の詳細について説明する。まず、光源には半導体レーザーをポンプ光とした Ti:Sapphire レーザーを使用した。Ti:Sapphire レーザーは波長可変レーザーで、400 nm～600 nm の光を吸収し、600 nm～1000 nm のレーザー光を発生させることができる。本研究の測定では波長が 720 nm～900 nm (1.38～1.72 eV) の範囲の赤外のレーザー光をモード同期法によってパルス・レーザーとして発生させた。このパルス・レーザー光のパルス幅は 2 ps、繰り返しは 82 MHz であった。さらに測定に使用する光のエネルギーに合わせて高調波発生器を用いて三次高調波 (4.2～5.15 eV)、または四次高調波 (5.5～6.0 eV) の紫外光として使用した。用いた非線形光学結晶はそれぞれ β -BaB₂O₄ (BBO)、LiB₃O₅ (LBO) であった。

測定には全て波長板および偏光板を用いて p 偏光とした光を使用した。試料への入射角は表面垂直方向に対して 54° であった。試料入射時のレーザー光の強度は三次高調波で約 30 μ W、四次高調波で約 100 μ W で、スポットサイズは約 100 μ m であった。

光学系で発生させたパルス・レーザー光は Analysis チャンバーのビュー・ポートから導入し試料に照射した。ビュー・ポートは紫外光を透過する石英で作られている。レーザー光の波長を変えた際に光路が変化することを防ぐため、He-Ne レーザー光の試料までの光路を固定しこれをガイドとしてパルス・レーザー光の光路を一致させることで毎回試料の同じ位置に光が当たるようにした。試料に照射したときのレーザー光のスポットサイズは

約 $100\ \mu\text{m}$ であった。

第三節 試料の準備

試料の金属表面には CO 分子や H_2O 分子などの不純物分子が吸着する。この不純物を取り除き清浄な表面を作り出す方法について述べる。 $\text{Cu}(110)$ 、 $\text{Ag}(110)$ 表面の清浄化はイオン・スパッタリングとアニーリングのサイクルを数回繰り返して行った。イオン・スパッタリングはアルゴン原子をイオン化し電場をかけて試料表面に衝突させることで表面の金属原子ごと不純物を削り取る方法である[c]。アルゴンなどの希ガス元素を用いるのは表面に吸着しにくく、吸着しても次のアニーリングの過程で脱離してしまうからである。アニーリングでは試料を融点近くまで加熱することでスパッタリングによって乱れた表面の原子配列を再配列させ欠陥の少ない理想的な表面を得られる[d]。加熱はフィラメントからの放射熱によって行った。 $\text{Cu}(110)$ の清浄表面は図 3.4 のような原子配置をとる。清浄表面の形成は LEED(図 3.5(a))と Auger 電子分光により確認した。

スパッタリングの条件は Ar ガス圧力： $1.4 \times 10^{-6}\ \text{mbar}$ 、加速電場： $600\ \text{eV}$ 、イオン電流： $4.0\ \mu\text{A}$ 、スパッタ時間： $15\ \text{min}$ であった。アニーリングの条件は、 $\text{Cu}(110)$ は加熱温度： $500\ ^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ag}(110)$ は加熱温度： $350\ ^\circ\text{C}$ でともに加熱時間： $1\ \text{h}$ であった。

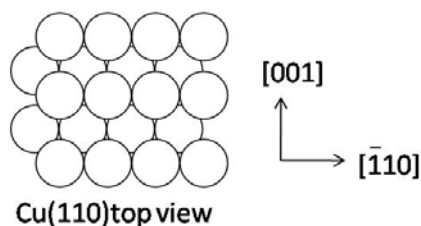


図 3.4 $\text{Cu}(110)$ 表面の原子配置

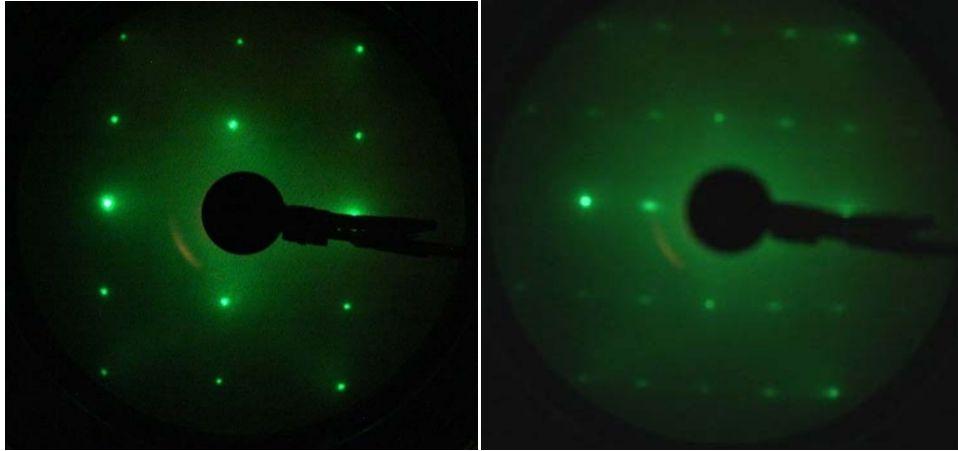


図 3.5 (a) Clean Cu(110)の LEED 像、(b) (2×1)O-Cu(110)の LEED 像

(a) フィラメント電流 $I_{FIL}=1.1$ A、電子線のエネルギー $E_E=150.1$ V

(b) フィラメント電流 $I_{FIL}=1.1$ A、電子線のエネルギー $E_E=150.1$ V

試料の清浄化を行ったのちに金属表面への酸素吸着を行った。酸素ガスをバリアブルリークバルブからチャンバー内に導入し、ガスの圧力と時間で曝露量を制御した。Cu(110)表面に室温で吸着する酸素は Preparation チャンバー内で吸着させた。吸着の条件は気体圧力： 1.0×10^{-8} mbar、試料温度は室温であった。

Cu(110)上では酸素は解離吸着をして原子の状態で吸着する。原子吸着の際には -Cu-O-Cu-O- の 1 次元鎖が表面に形成され[e]、吸着量が 0.5 ML(1 ML は最表面 1 原子層分にあたる吸着量)のときに図 3.6 に示すような Cu(110)-p(2×1)-O added row 構造を形成する。p(2×1)-O 構造が形成されていることを図 3.5(b)の LEED 像で確認した。

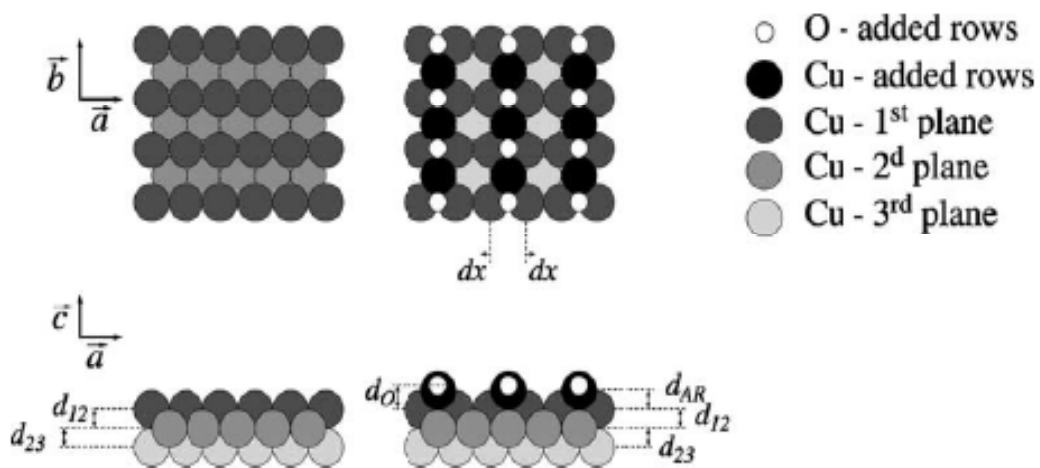


図 3.6 Cu(110)表面と (2×1)O-Cu(110)表面の構造[f]

参考文献

- [a] J. H. D. Eland 著, 木村 克美 他 訳, “光電子分光法”, 学会出版センター (1982).
- [b] 小間 篤, ”実験物理学講座 10 表面物性測定” 丸善 (2001).
- [c] A. Redinger, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106103 (2006).
- [d] K. Morgenstern, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 556 (1998).
- [e] D.J. Coulman, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1761 (1990).
- [f] G. Prévot, *et al.*, *Surf. Sci.* **549**, 52 (2004).

第四章 測定結果

第一節 Cu(110)清浄表面の LPES スペクトル

図 4.1 に Cu(110)表面の Clean 面のレーザー光電子スペクトルを示す。横軸はフェルミ・レベル(E_F)に対するエネルギーであり、縦軸は励起光の強度とエネルギーで規格化した光電子強度である。励起光エネルギー $h\nu$ は 4.630 eV、測定温度は 16 K である。Clean Cu(110)表面の仕事関数 ϕ は 4.52 eV であるため、 E_F からその下約 110 meV までの電子が光電子として放出されている。Cu(110)は図 4.2 に示すように E_F 付近に特徴的な電子構造を持たないために、フェルミ・レベル近傍の光電子スペクトルの形状はフェルミ・ディラック分布関数に従うことが予想される。しかしながら測定の結果、 E_F 近傍の光電子スペクトル (図 4.1(b))には E_F 下約 15 meV のところにステップ構造が現れた。

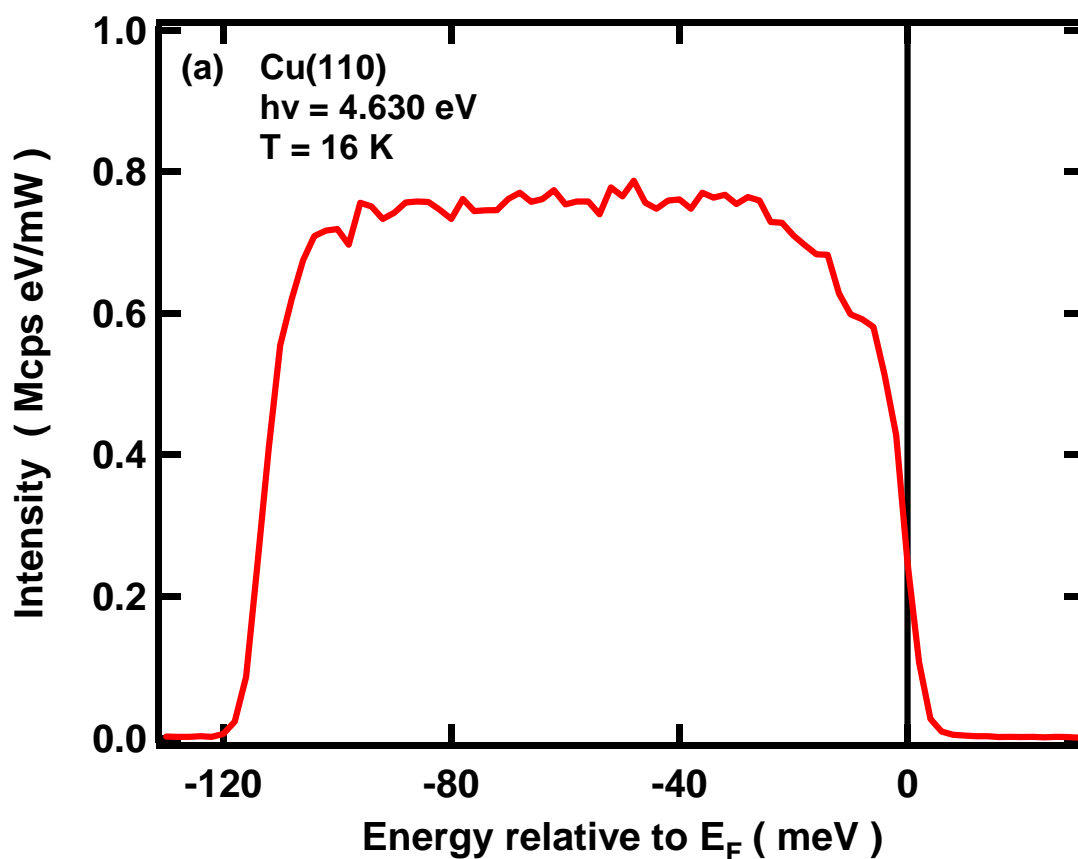


図 4.1(a) Clean Cu(110)のレーザー光電子スペクトル : wide range

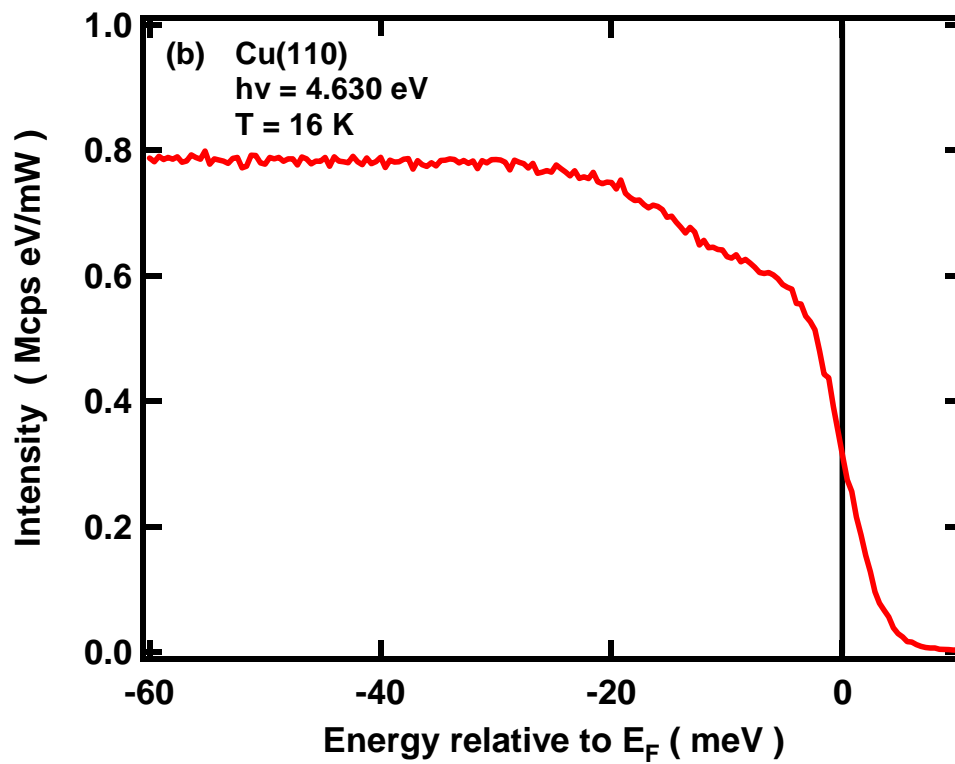


図 4.1(b) Clean Cu(110)のレーザー光電子スペクトル： E_F 近傍

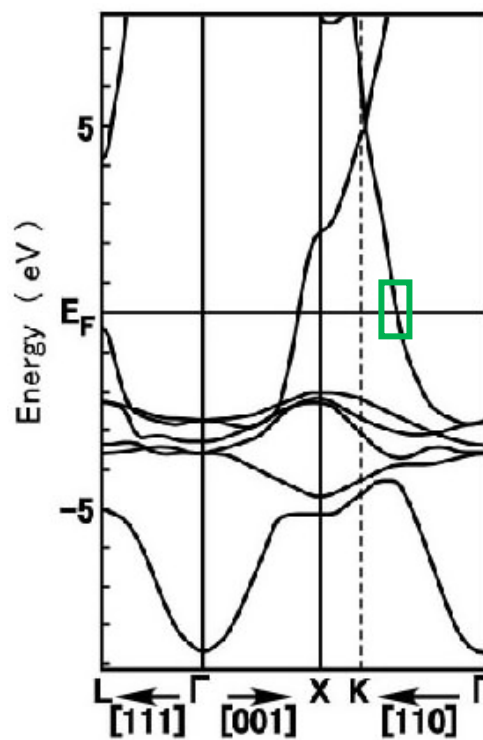


図 4.2 Cu の電子状態バンド図[a]

得られた光電子スペクトルの形状はフェルミ・ディラック分布関数に従う弾性成分と、振動を励起することでエネルギーを失った非弾性成分とで構成されていると考えられる。そこで光電子のスペクトル形状を以下の式を用いてフィッティングを行いステップの位置を決定した。

$$I(E) \propto \sum_{i=0}^N (f_{FD}(E - E') A(E - E') u_i(-E') dE') \quad (1)$$

ここで、 $f_{FD}(E)$: Fermi-Dirac 分布関数、 $A(E)$: DOS の形状、 $u_i(E)$: 振動特性を特徴づける関数である。ただし、図 4.2 の Cu(110) の電子状態からフェルミ・レベル付近の DOS はほぼ一定であるとみなし定数とした。つまり、弾性成分のスペクトル形状はフェルミ・ディラック分布関数と装置関数(半値全幅 4 meV のガウス関数)の畳み込み積分で表され、非弾性成分は弾性成分のコンポーネントと振動特性プロファイルの畳み込み積分でフィッティングした。本研究では $v_i(E)$ としてガウス関数 $G(E)$ を使用した。

$$G(E) = f_i \times \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi\Gamma^2}{4\ln 2}}} \exp \left\{ -\frac{(E-E_0)^2}{\frac{\Gamma^2}{4\ln 2}} \right\} \quad (2)$$

式中の各変数は Γ : 半値全幅、 E_0 : ガウス関数の中心位置、 f_i : ガウス関数の面積 を表す(図 4.3)。それぞれ E_0 はステップ位置、 f_i は振動子強度(非弾性成分の大きさ)を意味している。

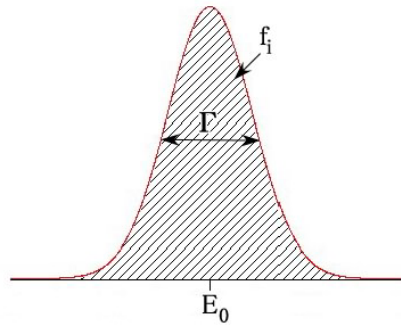


図 4.3 ガウス関数

図 4.1(b) のスペクトルをフィッティングした結果を図 4.4 に示す。赤い実線が実験値を示し、赤い点線が弾性成分、青い点線が非弾性成分、黒い実線が二つの成分を足した曲線であり、実験値をよく再現している。ステップの位置は 14.9 meV であることがわかった。非弾性成分が E_F 下 14.9 meV を中心に分布しているということは、14.9 meV のエネルギーの振動が励起されたということである。

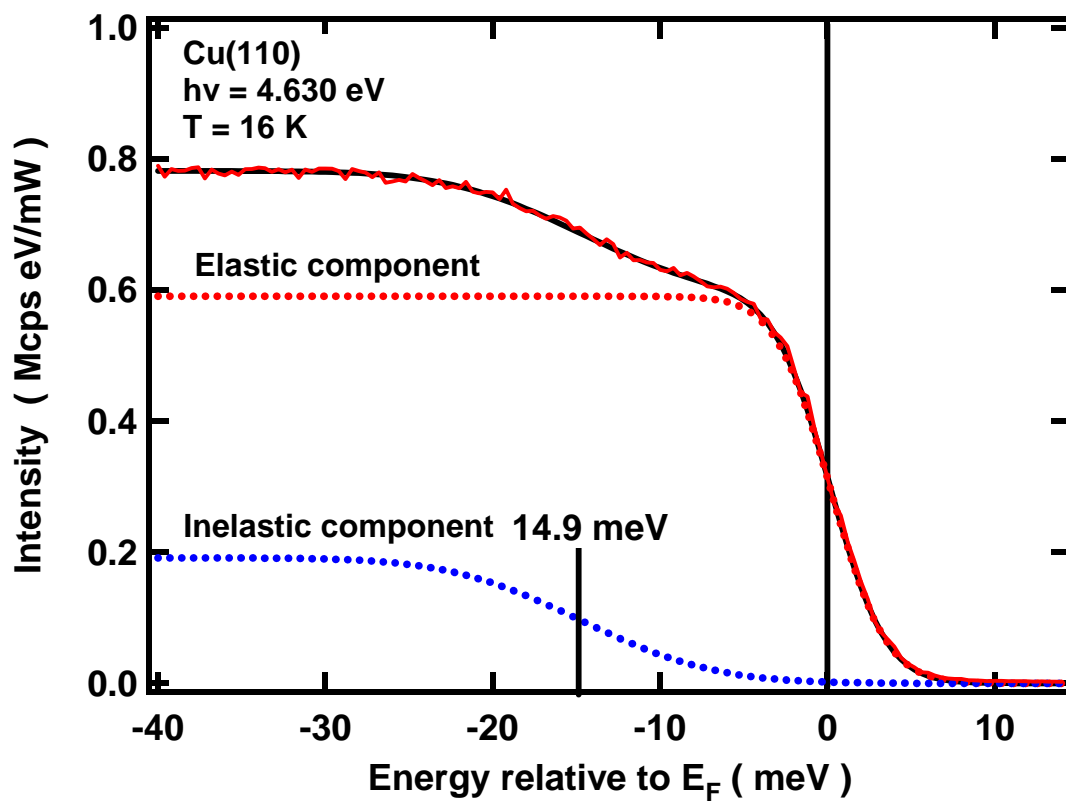


図 4.4 レーザー光電子スペクトルのフィッティング結果

図 4.5 はレーザー光電子スペクトルの形状の励起光エネルギー依存性を示している。用いた励起光のエネルギーは 4.571 eV~5.966 eV (波長では 207.8 nm~271.3 nm)の範囲内で変化させ、いずれの測定においても測定温度は 16 K であった。この図からは入射光のエネルギーが高くなるほど光電子スペクトルのステップ高さが小さくなる傾向が読み取れる。

これらのレーザー光電子スペクトルを前項の式を用いてフィッティングを行った。フィッティングにより得られたステップ位置、半値全幅、振動子強度を励起光エネルギーに対してプロットした図をそれぞれ図 4.6、図 4.7、図 4.8 に示す。図 4.6 より、ステップ位置は励起光のエネルギーの変化の影響を受けず、ほぼ一定であることがわかる。ステップ位置の平均値は 14.7 ± 1.3 meV であった。図 4.7 の振動の幅は励起光のエネルギーが増えるとともにわずかに増加する。これはステップの高さが小さくなるため妥当な傾向である。これに対して振動子強度は光のエネルギーに対して大きく変化する。図 4.8 からは入射光のエネルギーが大きくなるほど非弾性成分が小さくなるという傾向が読み取れる。さらに励起光エネルギーが 4.6~5.0 eV の範囲では励起光エネルギーに依存して振動子強度が大きく下がるが、5.0 eV を上回る領域では振動子強度が 0.1 程度となり、その値がほぼ変化しなくなることが分かる。この傾向は図 4.5 のレーザー光電子スペクトルの形状からも読み取ることが

でき、励起光エネルギーが 5.0 eV を超えるとスペクトル中にはっきりとしたステップ形状は現れなくなる。

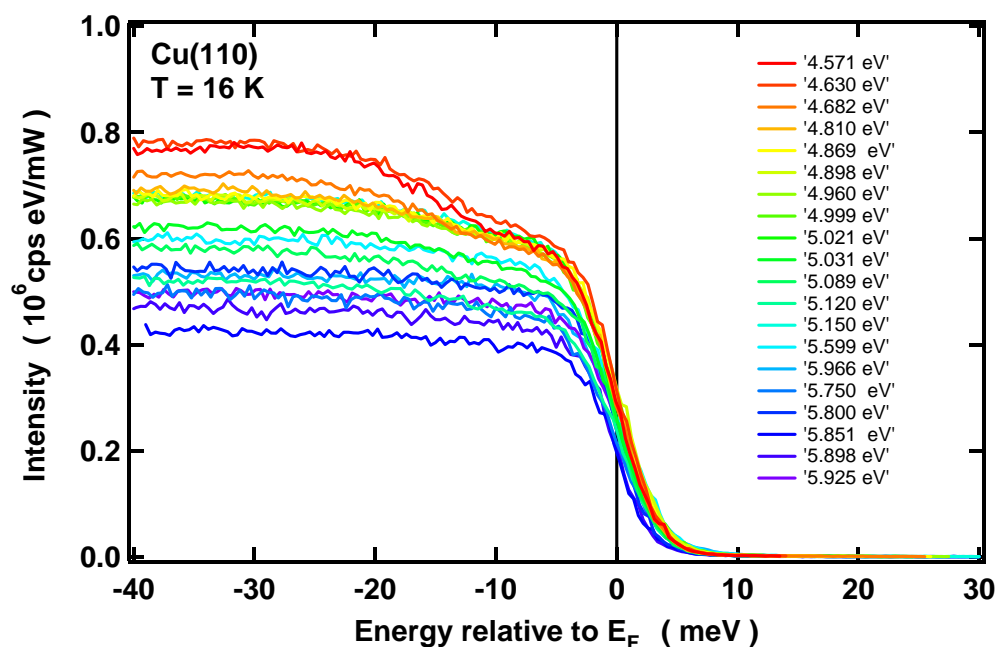


図 4.5 Clean Cu(110)のレーザー光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性

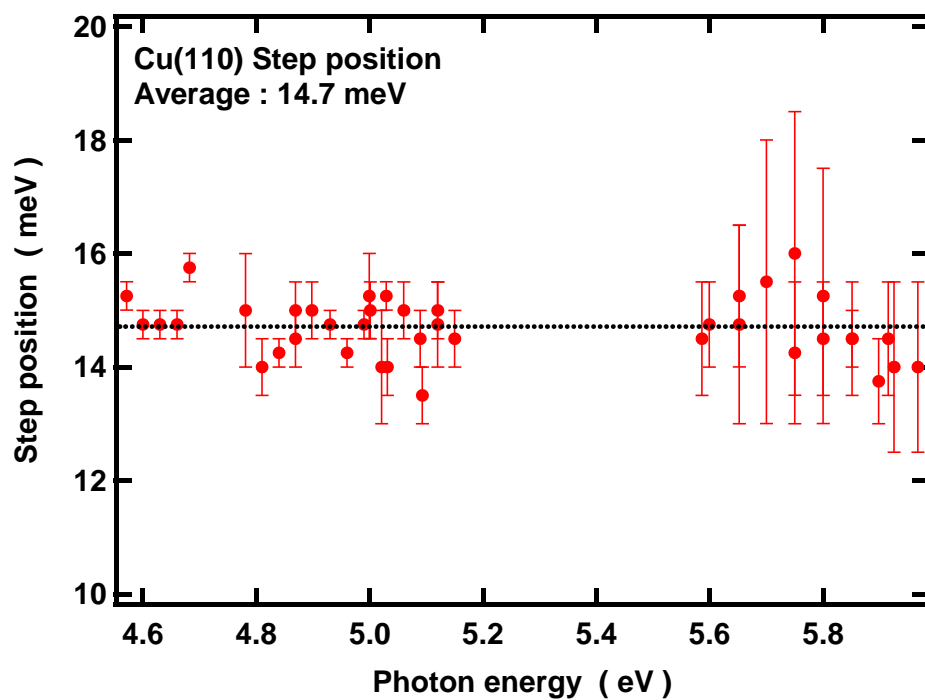


図 4.6 Clean Cu(110)のステップ位置の励起光エネルギー依存性

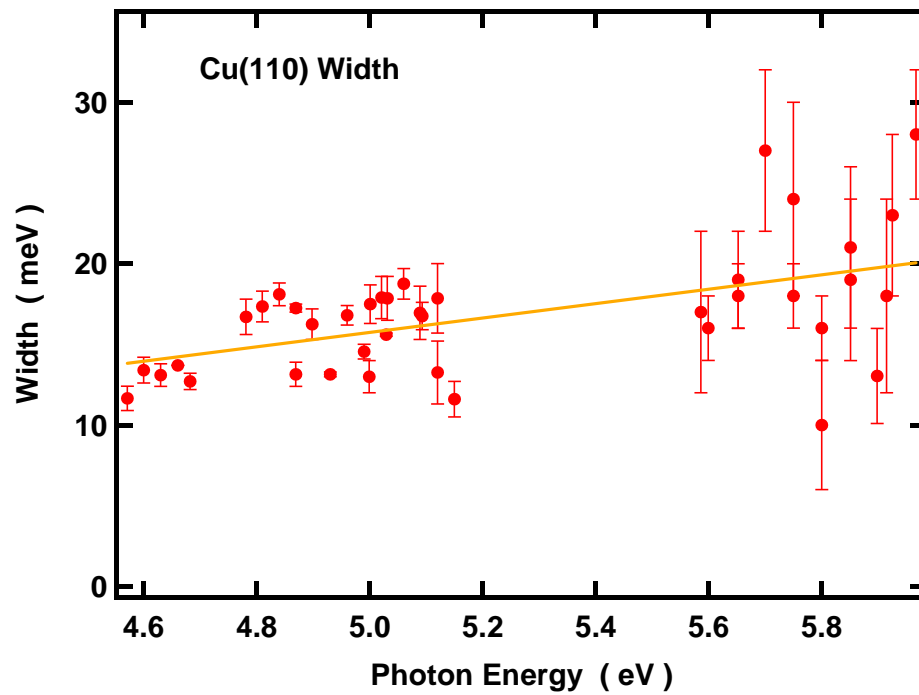


図 4.7 Clean Cu(110)の半値全幅の励起光エネルギー依存性

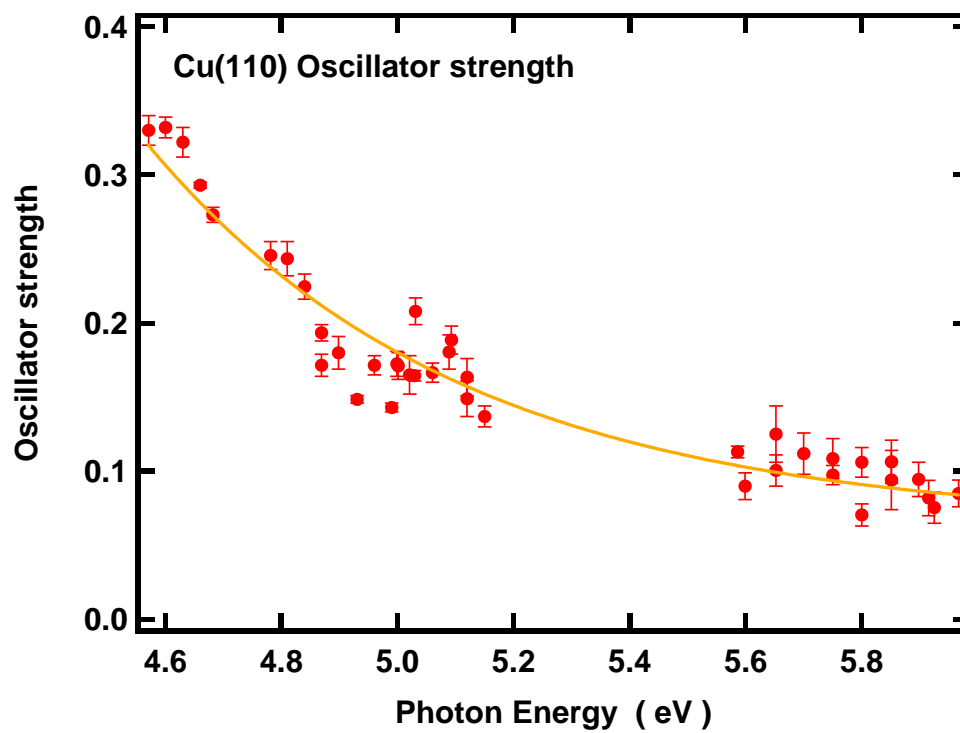


図 4.8 Clean Cu(110)の振動子強度の励起光エネルギー依存性

第二節 Cu(110)-p(2×1)-O 表面の LPES スペクトル

Cu(110)-p(2×1)-O 表面で測定したレーザー光電子スペクトルが図 4.9 である。入射光のエネルギーは 4.990 eV で、測定温度は 16 K であった。この時の仕事関数 ϕ は 4.9 eV であった。この図の縦軸の光電子強度もレーザー光のエネルギーと強度で規格化してある。清浄表面に比べ光電子強度が減少している。これは酸素原子の吸着により表面にポテンシャル障壁が生じ放出される光電子が減少したためであると思われる。酸素吸着面での測定結果においてもスペクトル中にはステップ構造が現れた。フィッティングの結果、ステップの位置は 14.0 meV であることがわかった。

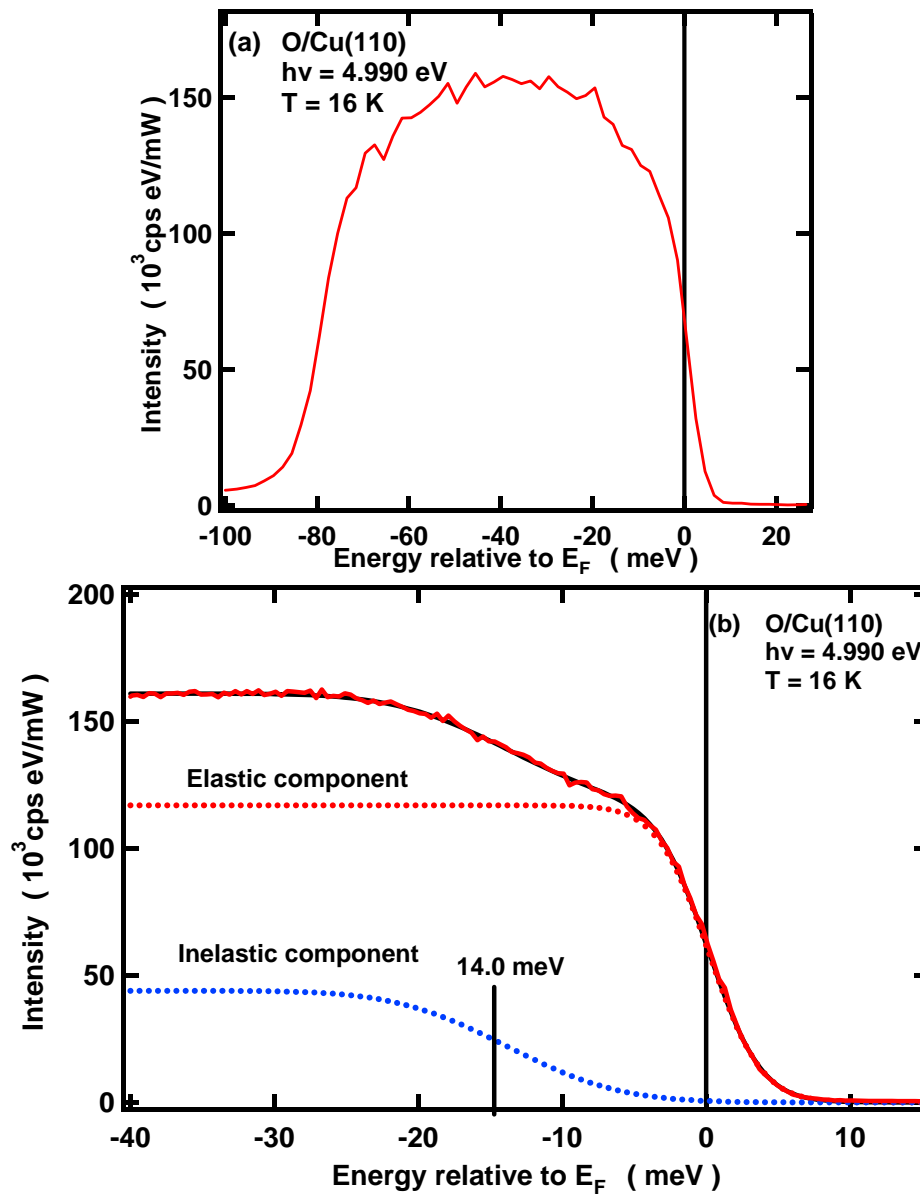


図 4.9 O/Cu(110)のレーザー光電子スペクトル(a)wide range、(b)フィッティング結果

酸素吸着面で入射光のエネルギーを変化させてスペクトルを測定した結果を図 4.10 に示す。入射光のエネルギーは 5.110 eV~5.946 eV(波長で 208.5 nm~242.6nm)の間で変えて測定した。これらのスペクトルにもフィッティングを行った。図 4.11 がステップ位置、図 4.12 が半値全幅、図 4.13 が振動子強度をそれぞれ励起光エネルギーに対してプロットした図である。CleanCu(110)の結果(本章 1 節 3 項)と同様に、ステップ位置は励起光エネルギーに対して変化せず、その平均値は 14.7 ± 1.1 meV であった(図 4.11)。半値全幅は Clean Cu(110)と同様に励起光エネルギーに対してわずかに増加する(図 4.12)。しかしながら、振動子強度の変化は Cu(110)の Clean 面(図 4.8)と異なっており、励起光エネルギーに対してほぼ変化しない。また平均して 0.418 と、最大値で 0.33 をとる Clean 面での値よりも大きくなっている。

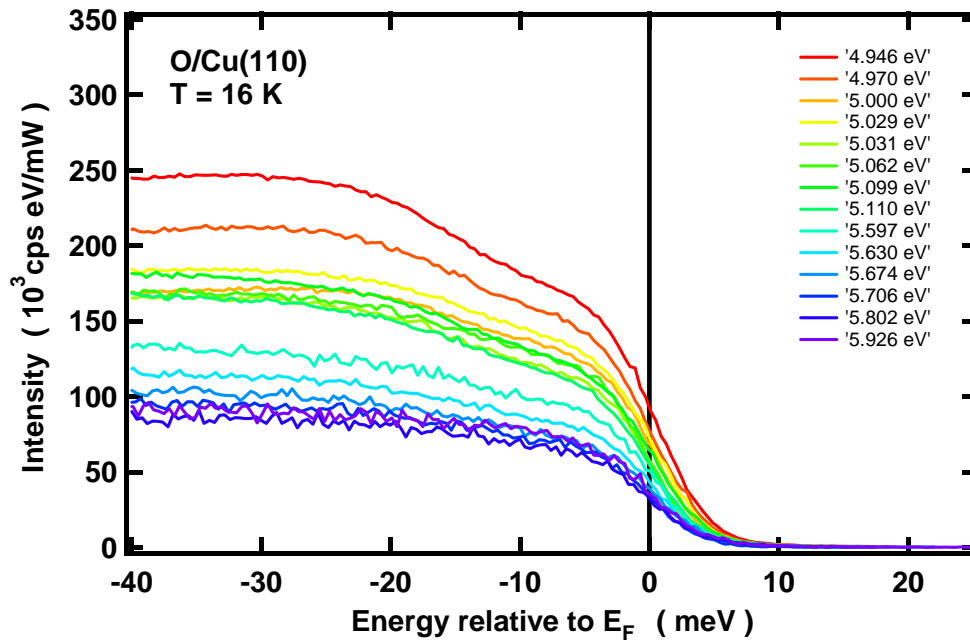


図 4.10 O/Cu(110)のレーザー光電子スペクトルの励起光依存性

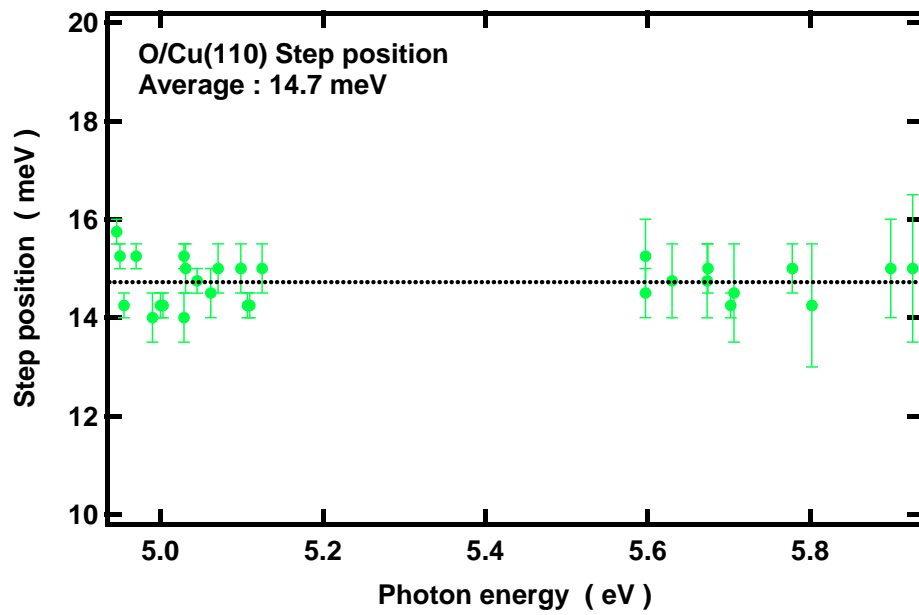


図 4.11 O/Cu(110)のステップ位置の励起光エネルギー依存性

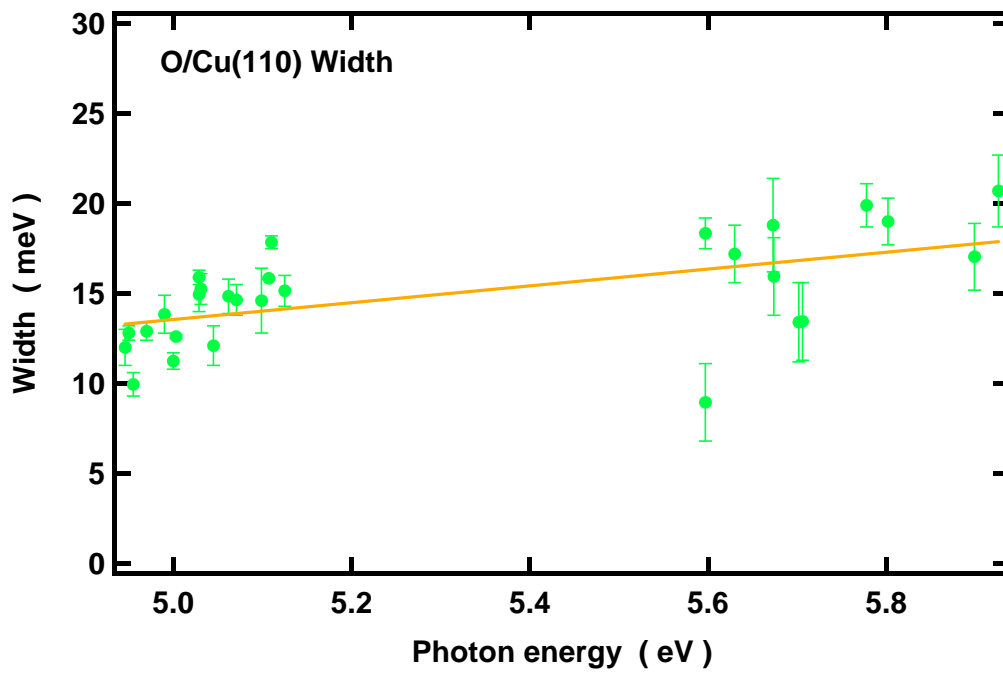


図 4.12 O/Cu(110)の半値全幅の励起光エネルギー依存性

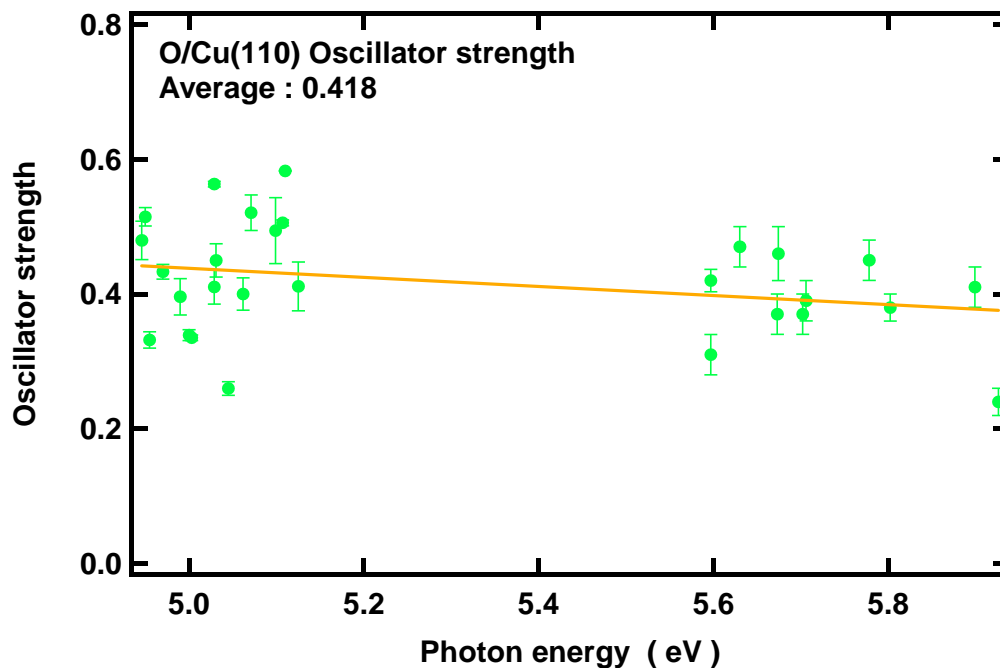


図 4.13 O/Cu(110)の振動子強度の励起光エネルギー依存性

第三節 Ag(110)清浄表面の LPES スペクトル

Ag(110)の Clean 面においてもレーザー光電子スペクトルの測定を行った。図 4.14 がその光電子スペクトルである。入射光エネルギーは 4.632 eV、測定温度は 16 K であり、このときの仕事関数 ϕ は 4.36 eV であった。Cu(110)の結果に比べて一見するとステップ構造があるようには見えないが、スペクトル形状は 1 つのフェルミ・ディラック分布関数だけではフィッティングできない形状であった。 E_F の立ち上がりに着目すると 18 K のフェルミ・ディラック関数でフィッティングされるが -10 meV 付近の形状は説明できない。また、-10 meV に着目すると E_F の立ち上がりの形状は説明できない(図 4.15)。そこでこのスペクトルも Cu(110)と同様に弾性成分と非弾性成分に分けてフィッティングを行い(図 4.16)、非弾性成分について解析を行った。ステップ位置は 10.0 meV であった。

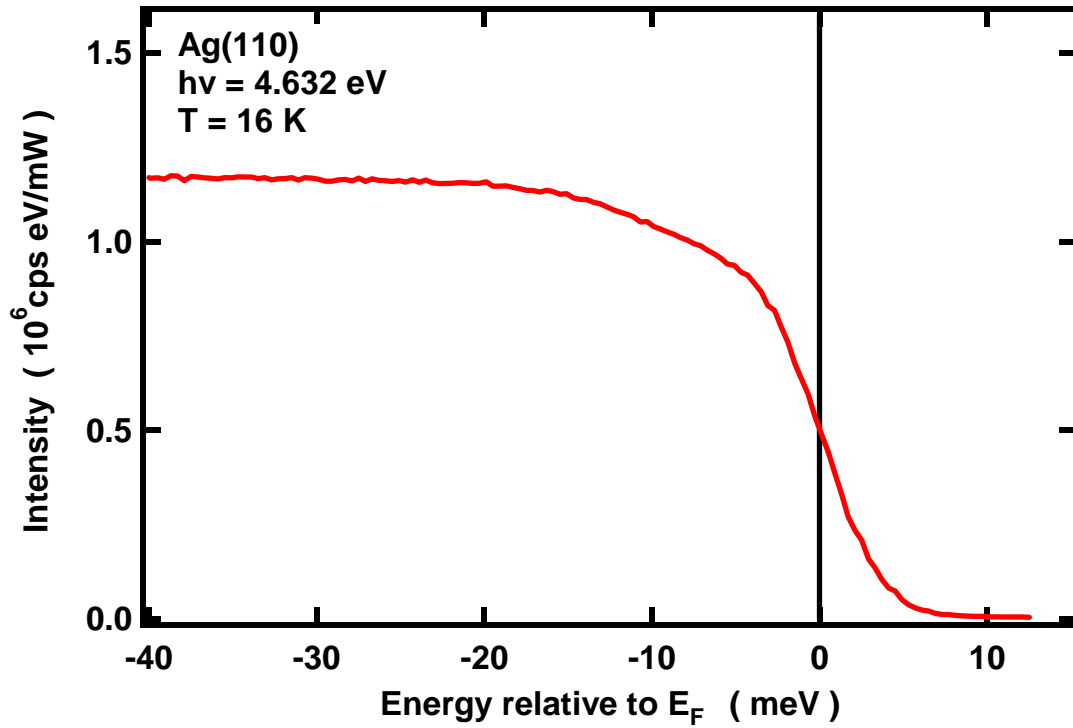


図 4.14 Clean Ag(110)のレーザー光電子スペクトル

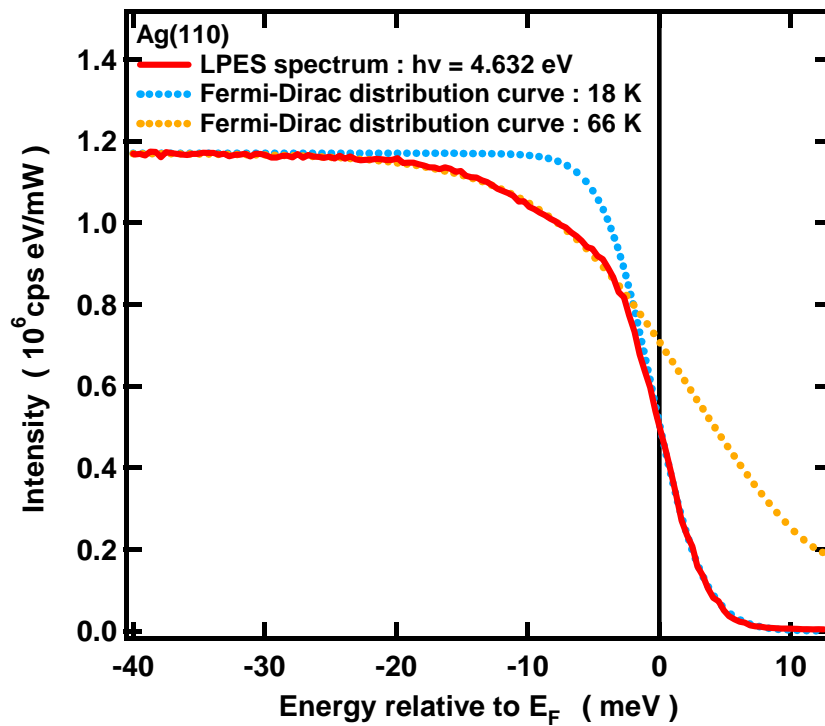


図 4.15 Clean Ag(110)のレーザー光電子スペクトルとフェルミ・ディラック分布関数

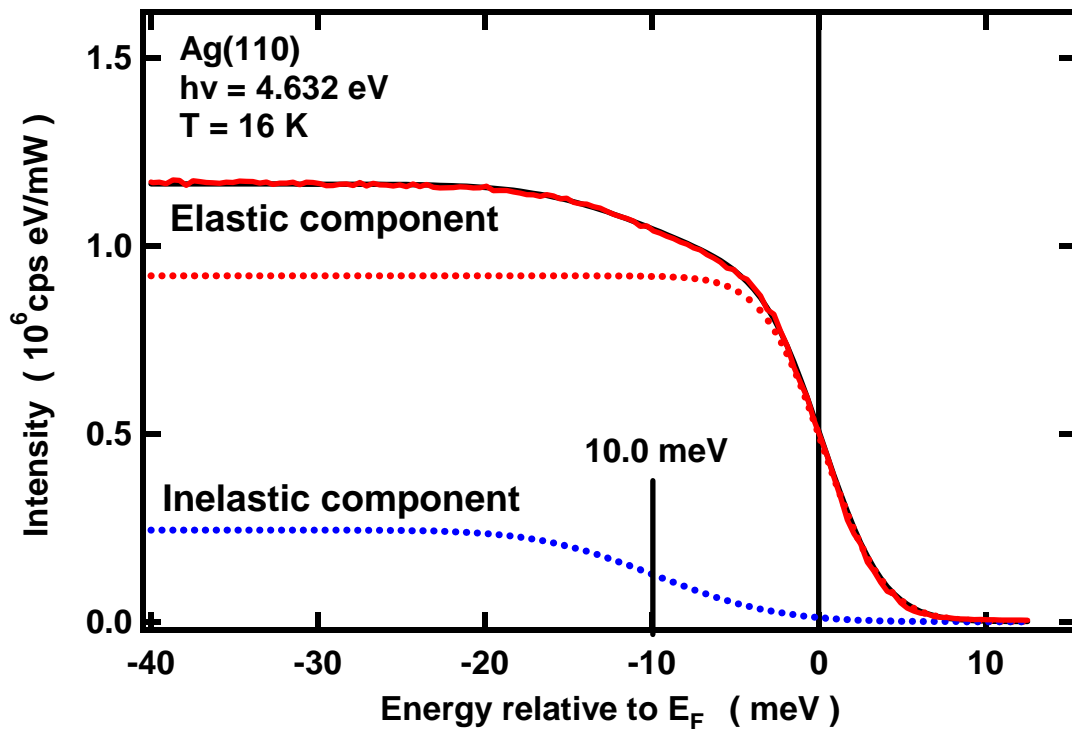


図 4.16 Clean Ag(110)のレーザー光電子スペクトルのフィッティング結果

次に、励起光エネルギーを変えて測定した結果が図 4.17 であり、入射光のエネルギーは 4.432 eV~5.700 eV(波長 217.5 meV~279.7 nm)の範囲で測定した。入射光エネルギーが 4.8 eV を超えたところから、見ただけではステップ構造を確認することがほぼできなくなっている。フィッティングの結果得られたステップ位置、半値全幅、振動子強度をそれぞれ図 4.18、図 4.19、図 4.20 に示す。ステップ位置の平均値は 9.1 ± 0.9 meV で、入射光エネルギーによる変化は現れなかった。半値全幅は Clean Cu、O/Cu(110)と同様に入射光エネルギーに対して増加するように見える。図 4.20 の振動子強度の励起光エネルギー依存性は Clean Cu(110)に非常に良く似ており、励起光エネルギーが大きくなるほど振動子強度は減少した。

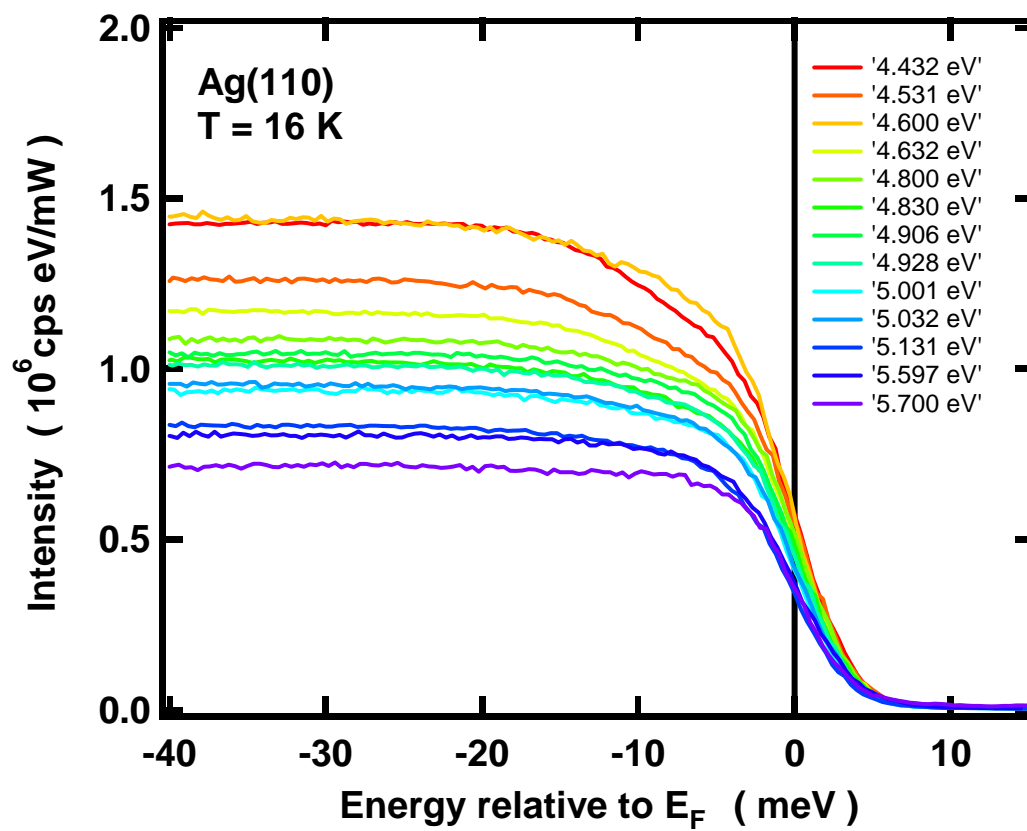


図 4.17 Clean Ag(110)レーザー光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性

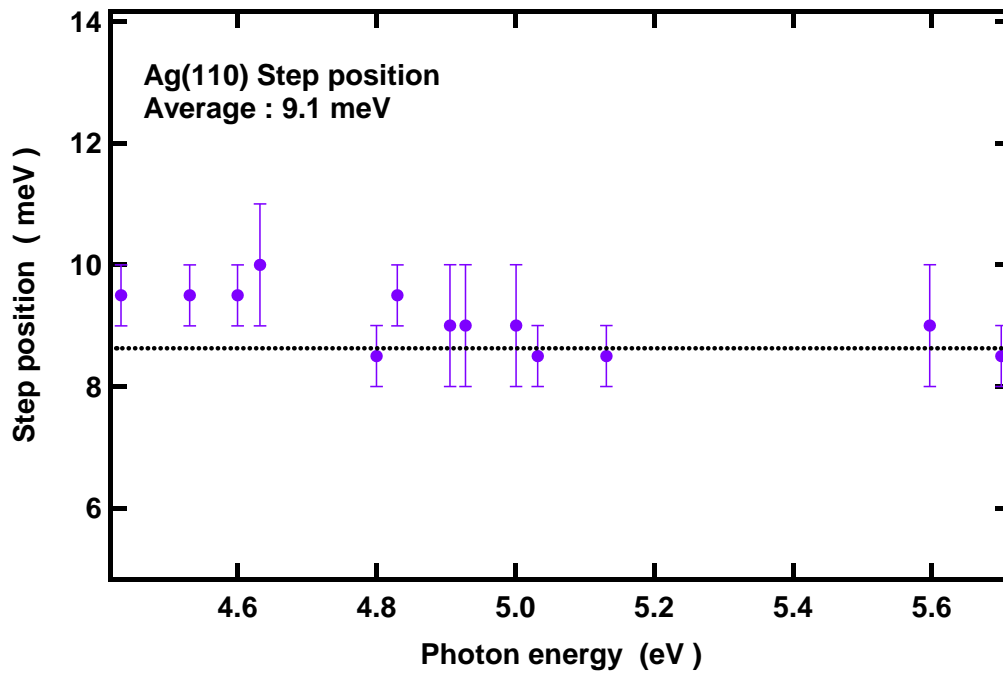


図 4.18 Clean Ag(110)のステップ位置の励起光エネルギー依存性

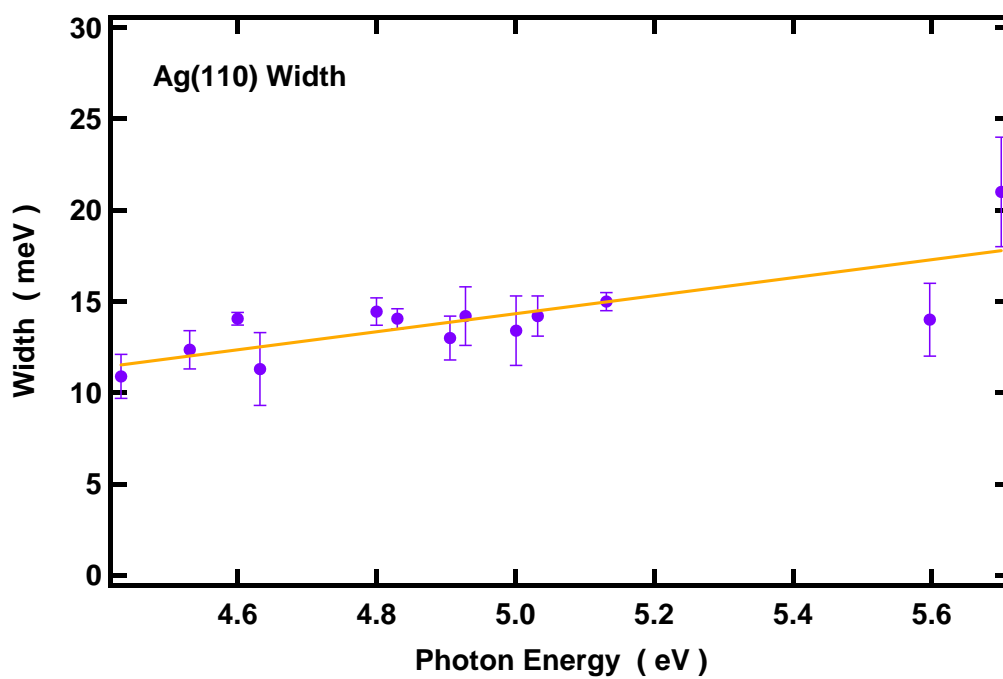


図 4.19 Clean Ag(110)の半値全幅の励起光エネルギー依存性

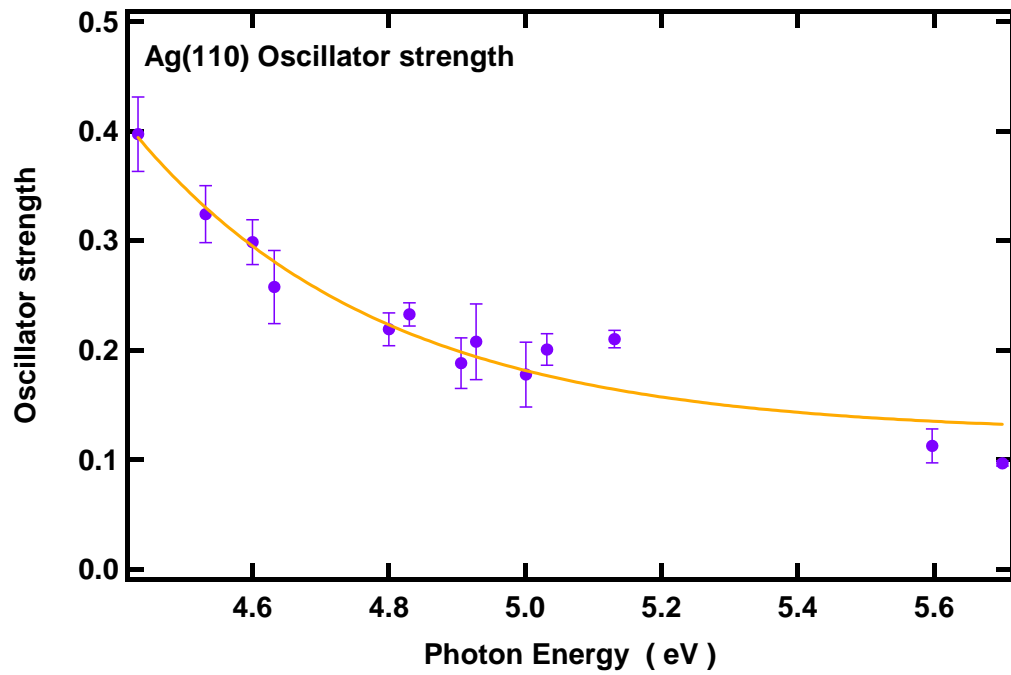


図 4.20 Clean Ag(110)の振動子強度の励起光エネルギー依存性

参考資料

[a] R. Courths and S. Hufner, *Phys. Rep.* **112**, 53 (1984).

第五章 考察

第一節 振動励起の条件

第一項 Cu(110)のステップ構造の起源

Clean Cu(110)のレーザー光電子スペクトル中にはステップ構造が現れ、そのステップ位置はフェルミ・レベル下 14.7 ± 1.3 meV であることがわかった(図 4.6)。つまり、非弾性成分は 14.7 meV の振動エネルギーを持つ振動を励起して放出されたことがわかったが、これまでに Cu(110)表面においてこの大きさのエネルギーを持つ振動は観測されていないため、その由来について議論する。

分子吸着のない清浄表面で観測されうる表面素励起にはプラズモンとフォノンの二種類がある。このうち、Cu のプラズモンのエネルギーは 10.8 eV であり[a]、エネルギーの大きさが大きく異なるためにステップ構造の起源はプラズモン励起ではないことがわかる。つまり残るフォノンと電子の非弾性相互作用が起きたと考えられる。

さらにフォノンにはバルク・フォノンと表面フォノンの二種類がある。表面フォノンのうち、15 meV に近いエネルギーの振動モードとしては MS_7 と呼ばれるモードがあり、HREELS 等の他の表面振動分光法によってそのエネルギーは 20 meV であることがわかっている[b, c](図 5.1(a))。これは表面振動共鳴で、表面垂直方向に伝わる縦波モードの振動である。この表面フォノンのモードの励起によりステップ構造が形成された可能性について考察する。 MS_7 モードは表面フォノンであるため表面構造に対して敏感であり、例えば酸素吸着により基板表面が Cu(110)-p(2×1)-O 構造に再構成した場合は振動エネルギーが 24 meV に増加することがわかっている(図 5.1(b))[d]。そこで酸素吸着面のレーザー光電子スペクトルのステップ位置の変化を調べることで励起されたフォノンが MS_7 モードであるかどうかを判断できる。第 4 章第 2 節第 2 項の図 4.11 からわかるように、酸素吸着面でもステップ位置の平均値は 14.7 ± 1.1 meV であり清浄表面の結果と変わらなかった。ステップ位置に変化がないことから、ステップ構造の起源は表面フォノンの励起によるものでもないということがわかった。よって、14.7 meV のエネルギー損失はバルク・フォノンの励起によるものであると結論づけた。これは LPES によって吸着分子だけではなくフォノン由来の非弾性構造も現れることを示す初めての例である。

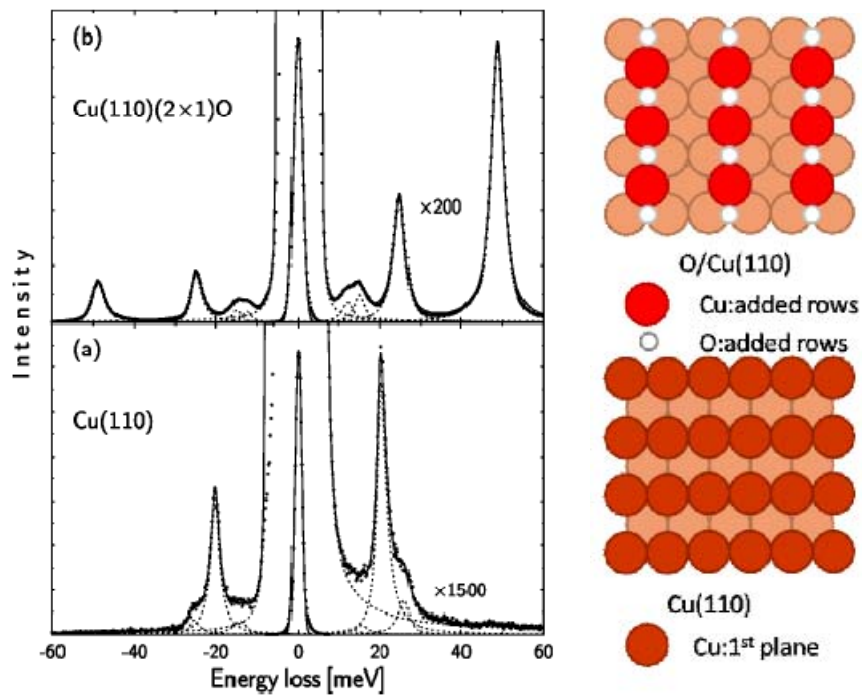


図 5.1 Cu(110)の表面フォノンの HREELS スペクトル
(a)Clean Cu(110)、(b)O/Cu(110) [d]

第二項 振動励起の条件(1)：波数の一致

次に、複数のモードがあるバルク・フォノンの中でもなぜ 14.7 meV というエネルギーの振動が励起されたのかを考察する。Cu の $[110]$ 方向のバルク・フォノン分散と電子状態バンド図を図 5.2 に示す[e,f]。ここで、光電子の放出過程を(1)始状態の電子が、(2)光によって励起され、(3)表面へ移動し真空中へ放出されるという 3 ステップ・モデル[g]に基づいて考える。本研究では非常にエネルギーの低い励起光を用いているために、フェルミ面近傍の電子のみが励起される。つまり、励起される前の始状態の電子は全てフェルミ波数 k_F を波数として持っている。さらに光の持つ波数は非常に小さいため、光励起後の電子も波数として k_F を持っているとみなせる。そこでフェルミ波数 k_F に着目してバルク・フォノンを調べると、3つのモードのうち T_1 モードのフォノンの k_F でのエネルギーは 14.4 meV であり、ステップ位置に非常に近い値をもつ。この T_1 モードのフォノンは表面平行で $[\bar{1}10]$ 方向の振動である。この一致から、光電子の非弾性散乱過程では電子の波数と一致する波数の振動素励起が励起されるという仮説を立てた。

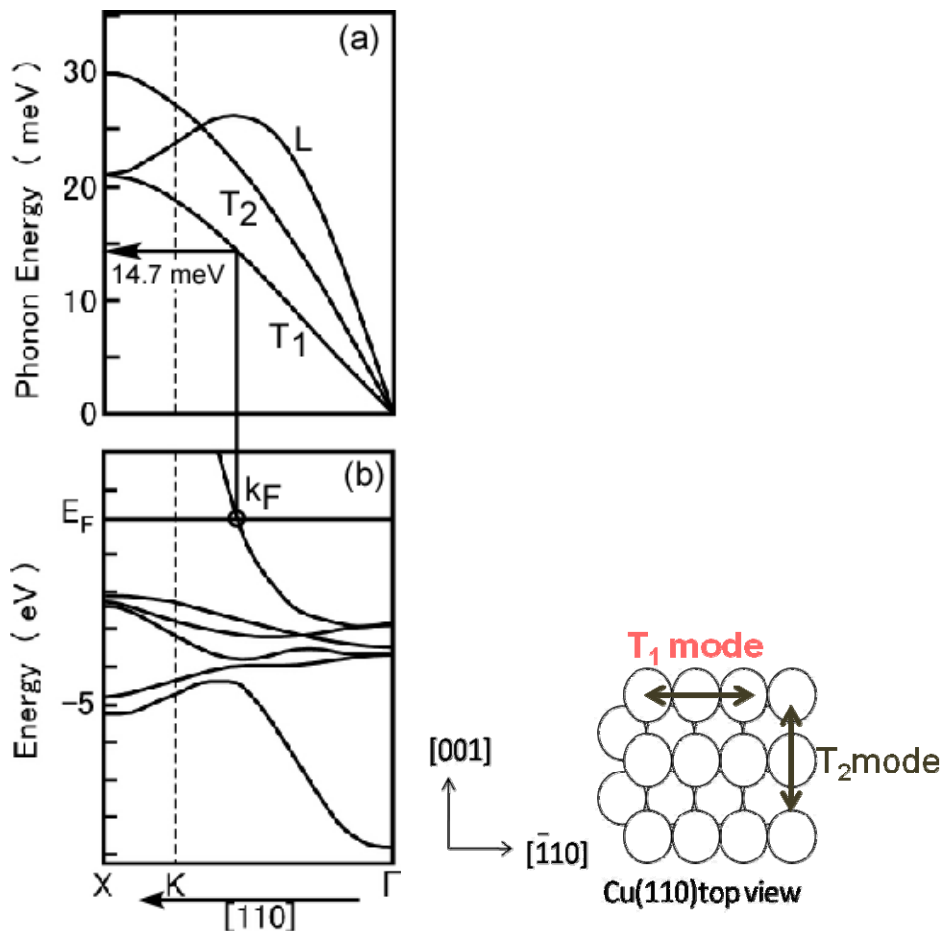


図 5.2 Cu(110)方向の(a)バルク・フォノン分散[e]、(b)電子状態バンド図[f]

この仮説を証明するために用いたのが Ag(110)基板である。図 5.3 が Ag の[110]方向のバルク・フォノン分散と電子状態バンド図である[h,i]。図 5.2 と比較すると、Ag はバルク・フォノン分散と電子構造が非常に Cu に似ていることがわかる。そこで Ag(110)の清浄表面でもレーザー光電子スペクトルの測定を行い結果を比較した。測定により Ag(110)においてもスペクトル中にステップ構造が現れ(図 4.16)、そのステップ位置は $9.1 \pm 0.9 \text{ meV}$ であることがわかった。先程の仮説より、波数 k_F の T_1 モードのフォノンのエネルギーは 9.7 meV であるのでステップ位置もこの値になることが予想される。測定により得られたステップ位置がやはり予想された値にほぼ一致したため、仮説は妥当なものであることがわかった。よって、光電子の振動励起の条件として電子と振動素励起の波数の一致という条件が必要であると結論づけた。

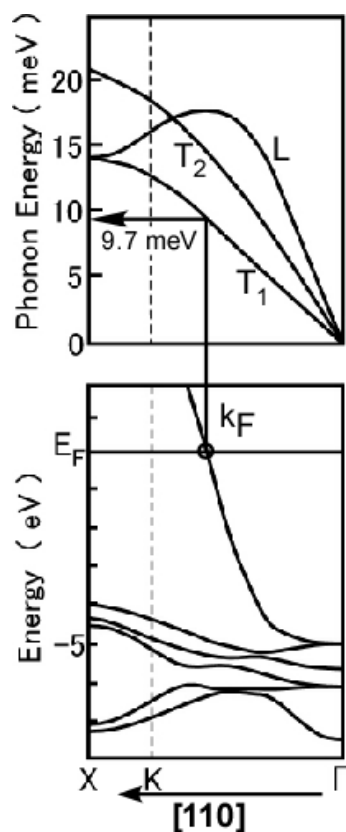


図 5.3 Ag(110)の(a)バルク・フォノン分散[h]、(b)電子状態バンド図[i]

第三項 Cu(001)表面の測定結果

本項では Cu(001)の分子吸着表面の結果を示し、以後は Cu(110)表面に加えてこれらの結果を比較し、議論を行う。

Clean Cu(001)表面、CO/Cu(001)表面の結果は第 2 章第 2 項ですでに提示している通りである。図 5.3 に示すように、Clean Cu(001)表面にはステップは現れず、CO/Cu(001)表面には CO の束縛回転モード(FR モード)と分子内伸縮モード(Internal stretching モード)由来のステップ構造が現れた。これらの結果を基に、再び振動励起の条件(1)「波数の一致」について考察する。CO 吸着 Cu(001)上では CO の分子内伸縮モードと束縛回転モードが観測されている。ここで、Cu(001)も Cu(110)と同様に E_F 近傍に特別な電子状態を持たないために、Cu(001)表面の測定の場合も電子の始状態の波数は k_F である。そして、分子振動は表面に局在しているため波数に対して振動エネルギーの分散はなく、エネルギーは一定である。つまり、波数の一致の条件は CO/Cu(001)の結果とも矛盾していない。

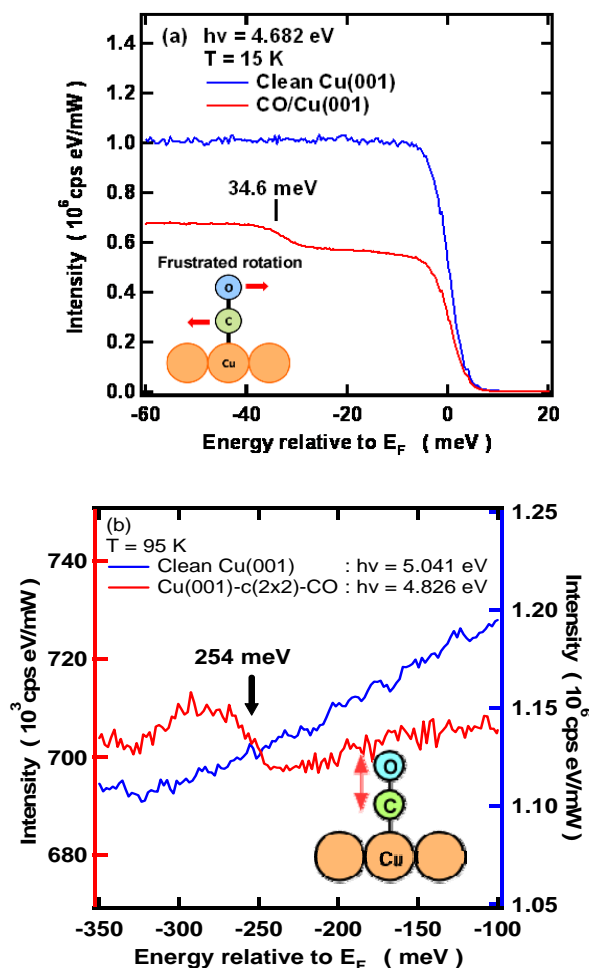


図 5.3 Clean Cu(001)・CO/Cu(001)のレーザー光電子スペクトル
(a)CO の FR モード、(b)CO の Internal Stretch モード

さらに Cu(001) の酸素吸着面でも LPES スペクトルの測定を行った結果が図 5.4 である。Cu(001) 表面でも酸素は解離吸着するため酸素は原子の状態で吸着する。図のように Cu(001) - $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -O 構造をとる条件で測定を行った。この系ではスペクトル中に 3 つのステップが現れた。83.7 meV と 53.2 meV のステップは HREELS の結果と比較したところ [j], Cu-O 間の表面平行な振動で、それぞれ Missing row に対して平行なモードと垂直なモードであることが分かった。さらに、振動励起の条件 (1) 「波数の一致」より Cu(001) 方向のバルク・フォノン分散と電子状態バンド図 (図 5.5) を見ると、 k_F の T モードのフォノンが約 20 meV である。酸素面の 18.6 meV のステップ位置はこの値に非常に近いことが分かる。よって、O/Cu(001) 表面でも波数の一致による振動励起の条件が成り立っていることが分かった。

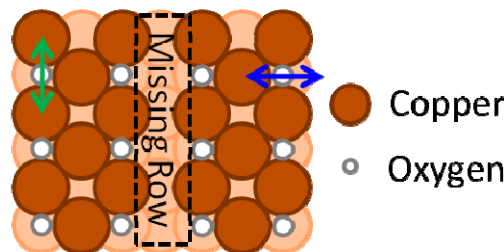
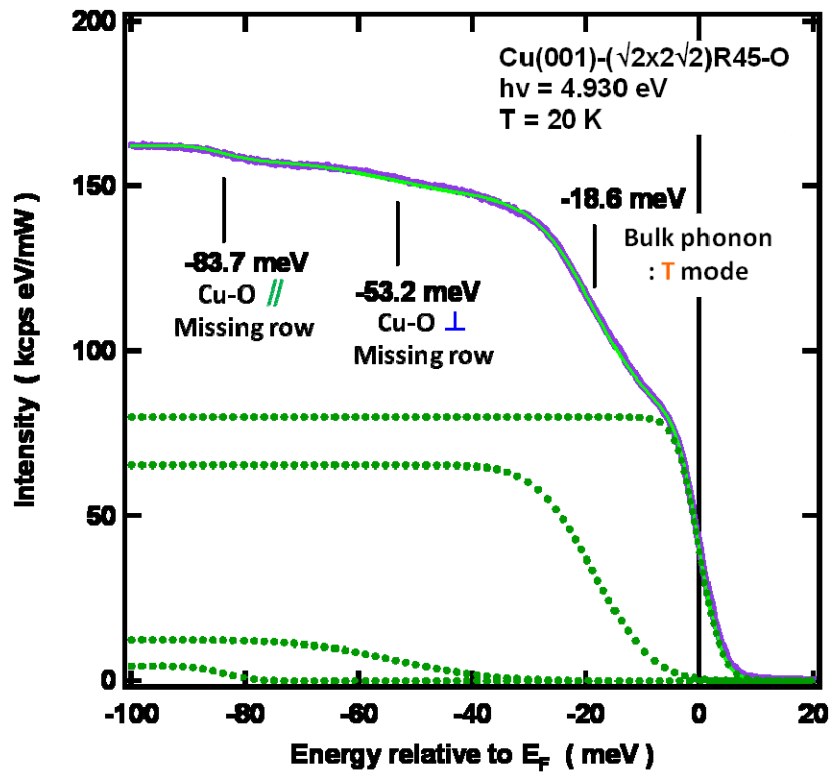


図 5.4 O/Cu(001) のレーザー光電子スペクトル
下は酸素吸着面の Cu(001) - $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -O 構造。

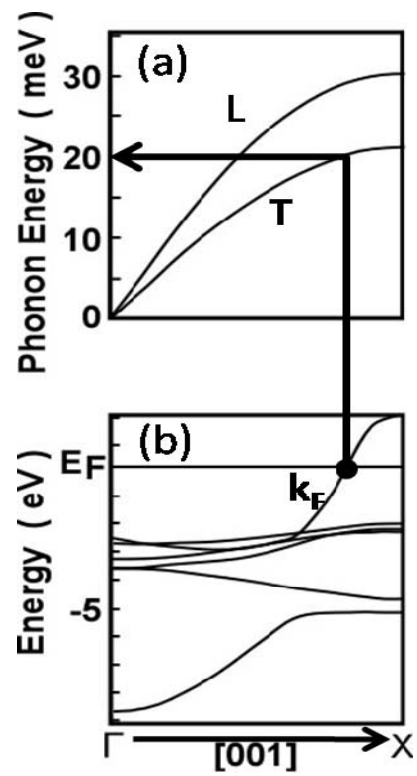


図 5.5 Cu(001)の(a)バルク・フォノン分散[e]、(b)電子状態バンド図[f]

第四項 振動励起の条件(2)：表面の電子状態

本項では Clean Cu(110)の結果と Clean Cu(001)の結果を比較し、新たな振動励起の条件について論じる。Clean Cu(110)の測定ではスペクトル中にステップ構造が現れたのに対し、Clean Cu(001)のスペクトルにはステップ構造は現れずフェルミ・ディラック分布関数(と装置関数)でフィッティングできる形状であった(図 5.6)。

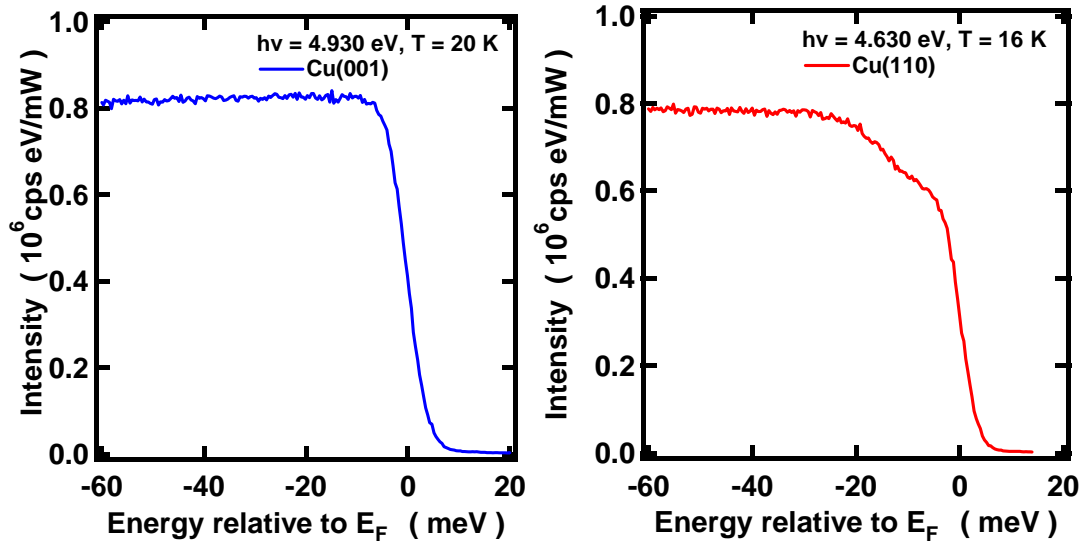


図 5.6 Cu(001)、Cu(110)のレーザー光電子スペクトル

図 5.7 に Cu の[001]方向と[110]方向のバルク・フォノンの分散と電子状態バンド図を示す。[001]方向と[110]方向ではバルク・フォノンとフェルミ・レベル下の占有状態の電子状態が非常に良く似ており、前項の振動励起の条件(1)より予想されるステップの位置は 20 meV である。しかし、図 5.6 で示したスペクトルにはステップ構造が見られない。この理由を考えるために Cu(001)、Cu(110)の非占有電子状態に着目した。非占有状態は面方位により異なっていることが分かる。さらに、2 つの表面の表面電子状態を図 5.8 に示す。本研究では光電子を垂直放出配置で測定しているため、 $\bar{\Gamma}$ 点の電子を観測している。さらに使用した励起光のエネルギーである 4~6 eV の範囲(図の緑の点線で示した箇所)を見ると、Cu(001)ではこの範囲に電子状態が存在していないのに対して Cu(110)では電子状態が存在している。この違いがスペクトル中のステップ構造の有無につながったことが考えられる。

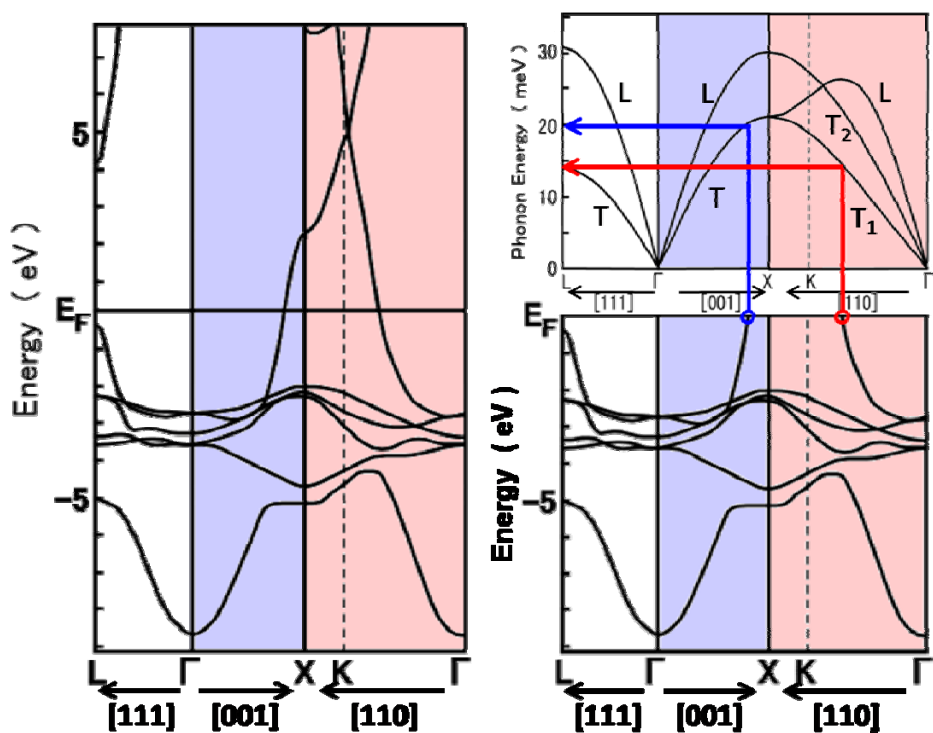


図 5.7 Cu の電子状態バンド図[f]とフォノン分散[e]

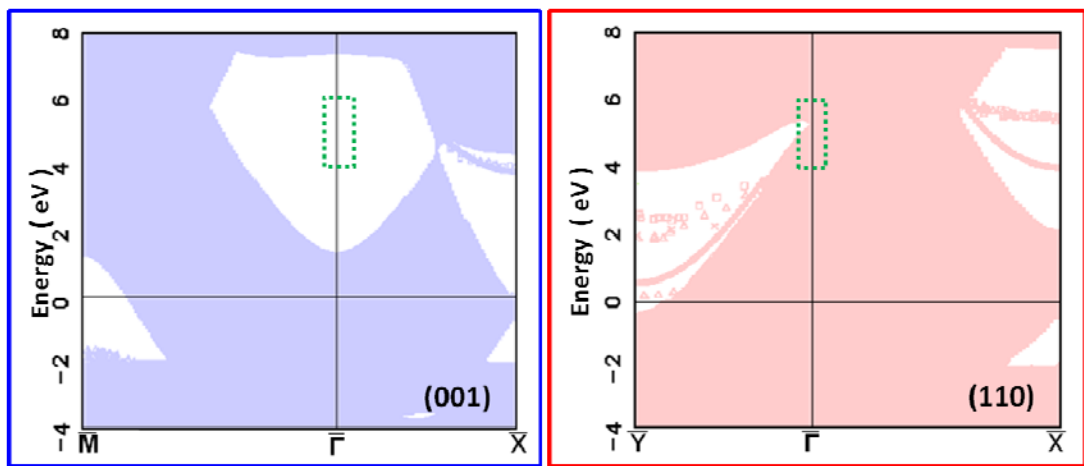


図 5.8 Cu(001)、Cu(110)の表面電子状態[k]

色が付いている部分が表面の電子状態が存在する箇所である。

次に、CO/Cu(001)のスペクトルにはステップ構造が現れた。これを非占有準位の電子状態の有無という観点から考察する。CO/Cu(001)は表面再構成により Cu(001)-c(2×2)-CO 構造を形成している(図 5.9)。このとき Clean Cu(001)から表面对称性が変わり \bar{M} 点が $\bar{\Gamma}$ 点に折り返され、表面電子状態は図 5.10 のように変化し $\bar{\Gamma}$ 点に電子状態が現れる。よって

CO/Cu(001)の結果も電子状態の折り返しによって表面電子状態が現れることで非弾性散乱過程が起き、ステップ構造が現れたと説明できる。O/Cu(001)の結果も同様に電子状態の折り返しによってステップが現れたと考えられる。よって、振動励起の条件として非占有状態に表面電子状態が存在していることが必要であると結論した。

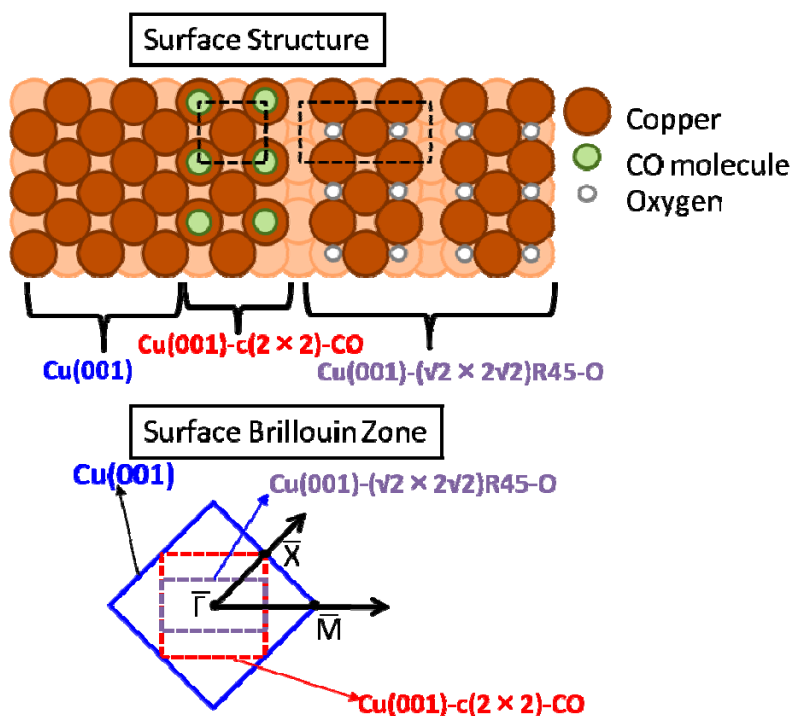


図 5.9 Cu(001)表面の表面再構成と表面ブリルアン・ゾーン

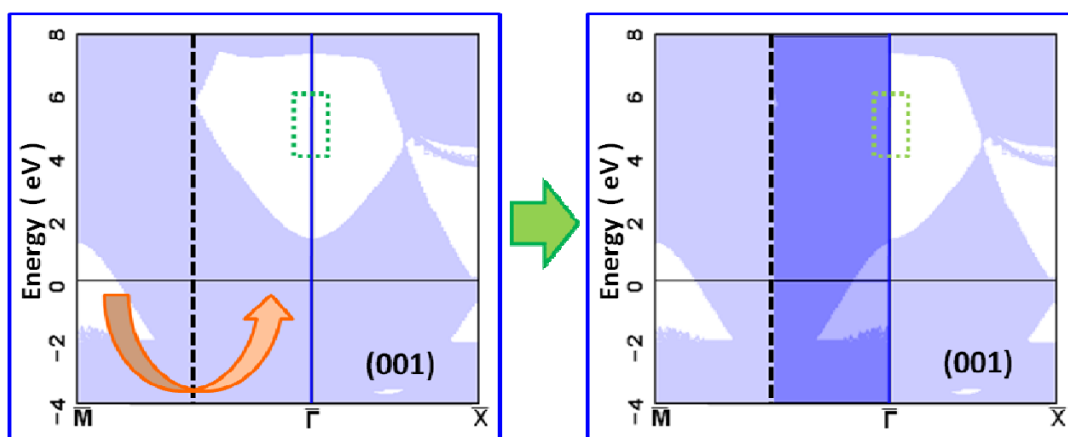


図 5.10 Cu(001)表面の電子状態の折り返し

第五項 振動励起の条件(3)：表面平行の振動モード

これまでにレーザー非弾性光電子分光により観測した振動モードを表 5.1 にまとめた。振動モードは表面に対して平行なモードと垂直なモードとに分けてある。表からは

CO/Cu(001)の C-O internal stretch モード以外は全て表面に対して平行に振動するモードであることがわかる。よってさらなる条件として、電子は表面平行方向の振動と相互作用しやすいという傾向があることがわかった。

C-O の internal stretch モードだけはこの傾向から外れているが、その理由は二つ考えられる。まず一つはこの条件が HREELS や IRAS の表面垂直双極子選択則ほど厳密な選択則ではないという可能性である。次に、CO 分子がステップなど表面の欠陥部に傾いて吸着した結果、このモードの双極子が表面平行の成分をもつ事になったという可能性がある。CO の stretch モードは HREELS では非常に大きなピークとなって現れるように電子との相互作用が強いが、LPES では非常に小さいステップとして現れる。これは吸着 CO 分子の全てではなく、一部の傾いた分子のみが相互作用した結果であると考えることができる。よって、電子は表面平行方向の振動と相互作用しやすいという条件で全ての実験結果を説明することができた。

表 5.1 LPES によって観測された振動モード

	Parallel to the surface	Perpendicular to the surface
CO/Cu(001)	FR mode of CO	C-O stretch
Cu(110)	Bulk phonon(T_1 mode)	
O/Cu(110)	Bulk phonon(T_1 mode)	
Ag(110)	Bulk phonon(T_1 mode)	
O/Cu(001)	Bulk phonon (T mode) Cu-O in-plane (\parallel MR) Cu-O in-plane (\perp MR)	

これまでにわかった 3 つの振動励起の条件が他のグループの結果に適用できるか考察する。LPES による非弾性成分の観測例はほとんどなく、ボロンをドーピングした多結晶ダイヤモンドの LPES スペクトルの一例しか報告されていない[1]。このステップ構造は E_F 下 150 meV、300 meV、450 meV に現れた。150 meV の振動エネルギーは Γ 点における横波の光学フォノンのモード(A_g モード)のエネルギーであり[m]、300 meV、450 meV のステップはその倍音であると結論付けられている。まず、(1)波数の一致の条件に関しては、ボロンがドーピングされたダイヤモンドは E_F 近傍で Γ 点に高い DOS を持つため[n]、放出される光電子は全て Γ 点近傍から放出される。よってこの条件を満たしている。ダイヤモンドの電子状

態は、 $\bar{\Gamma}$ 点では E_F 上 5 eV~15 eV の範囲に非占有準位がある [o]。よって振動励起の条件(2)をみたしていると考えられる。また、この A_g モードのフォノンはラマン活性かつ双極子不活性のモードであることが知られている [p]。ダイヤモンドの結晶構造より常に表面平行の成分を持つことから振動励起の条件(3)も満たしていることが分かる。よって、振動励起の 3 つの条件は、我々の測定結果だけではなく他のグループによる測定結果も矛盾なく説明することができる。

第二節 光電子の非弾性散乱機構

第一項 電子の散乱機構

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エネルギー分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)が広く用いられている。HREELS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のに対し、LPESは光によって励起され非弾性散乱過程を経た電子のエネルギー分布を測定する手法であるが、ここではLPESを「光によって励起された内部電子による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・共鳴散乱の3つに分けられる(第二章第二節)。まず双極子散乱による散乱機構に基づいて考察する。双極子散乱では観測される振動モードには表面垂直双極子選択則が適用される $[q]$ 。これは電子が動的な双極子モーメントの表面垂直方向成分とのみ相互作用するという選択則である。LPESで観測された振動モードのうち、CO/Cu(001)のCOのFRモードや、O/Cu(001)のCu-Oの表面平行モード(\parallel Missing row)は双極子散乱では観測できない。LPESでは表面に平行な双極子を持つ振動モードが主に観測されており、表面垂直双極子選択則が成り立たない。よって光電子の散乱は双極子散乱によるものではないことが分かった。

次に衝突散乱の可能性について検討する。衝突散乱は表面垂直双極子選択則が適用されないため、ほぼ全ての振動モードを観測することができる $[r]$ 。衝突散乱では電子の運動エネルギーが大きくなるほど散乱断面積も大きくなるという傾向がある。図 5.11 は Clean Cu(110)のスペクトルの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した図である。LPESに現れた非弾性成分の散乱断面積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。これは衝突散乱の傾向と逆の結果である。また、Clean Cu(110)を He I($h\nu = 21.2$ eV)によって測定したスペクトルにもステップ構造は現れなかった(図 5.14) $[q]$ 。よって衝突散乱も光電子の散乱機構からは除外される。

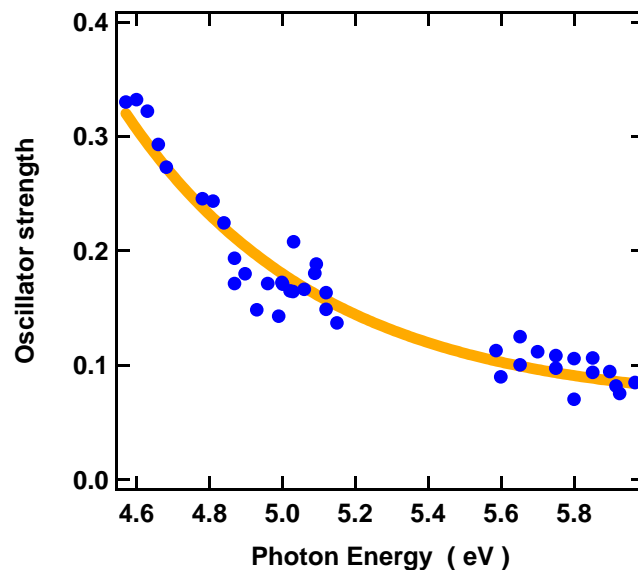


図 5.11 Clean Cu(110)の光電子スペクトルの振動子強度の励起光エネルギー依存性

そこで、光電子の非弾性散乱の機構は共鳴散乱によるものと考えた。図 5.12 に示す共鳴散乱機構では電子は吸着分子や基板表面の非占有準位に一時的に捕えられ、負イオン状態 (A^-) を作る。負イオン状態において核の位置が緩和したのちに中性状態にもどる際に振動励起をとめない光電子が放出される。この機構は振動励起に非占有準位が必要であるという振動励起の条件(2)とも矛盾していない。

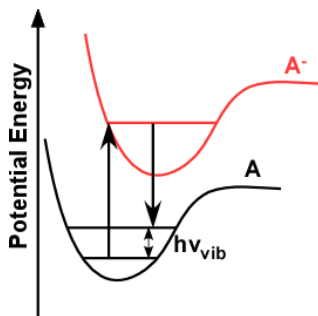


図 5.12 共鳴散乱による振動励起

さらに共鳴散乱機構では振動励起断面積が共鳴的に大きくなるエネルギー領域が存在する。このとき、電子のエネルギーに対する散乱断面積をプロットするとピーク形状となって現れる。よって、図 5.11 の形状も、そのようなピークの一部が現れている可能性がある。図 5.13 は Clean Cu(110)に加えて Clean Ag(110)と O/Cu(110)の振動子強度の入射光エネルギー依存性を示している。Cu(110)と Ag(110)は大きい変化がみられるのに対して O/Cu(110)はほとんど変化が見られない傾向は共鳴散乱機構による可能性がある。より仕事関数が低く、励起光のエネルギーが低い領域で測定できる試料を用いることでこの傾向を

確かめることが期待できる。

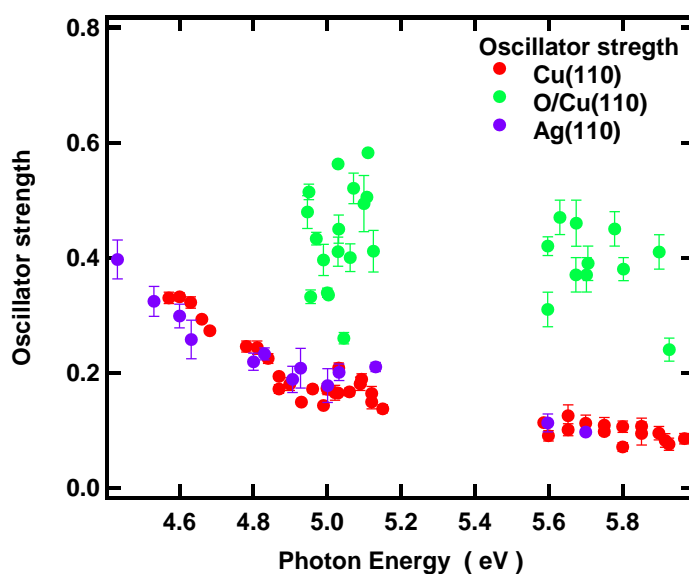


図 5.13 各表面の振動子強度の励起光エネルギー依存性

第二項 低速電子の光電子放出過程

Clean Cu(110)のスペクトルの入射光エネルギー依存性について考察する。図 5.14 は光電子スペクトルの弾性成分の強度を入射光エネルギーに対しプロットした図である。弾性成分の強度と入射光エネルギーの間にはほとんど相関が見られない。これは Cu の光のエネルギーに対する吸収率の傾向などからも妥当な関係である[s]。図 5.11 の非弾性成分の大きさの傾向と比較すると、弾性成分と非弾性成分で励起光エネルギーに対する依存性が異なっている。弾性成分は励起光エネルギーに対して変化せず、非弾性成分は励起光エネルギーが小さくなるほど増加する。よって、放出される全電子数は低エネルギーほど増えることがわかる。

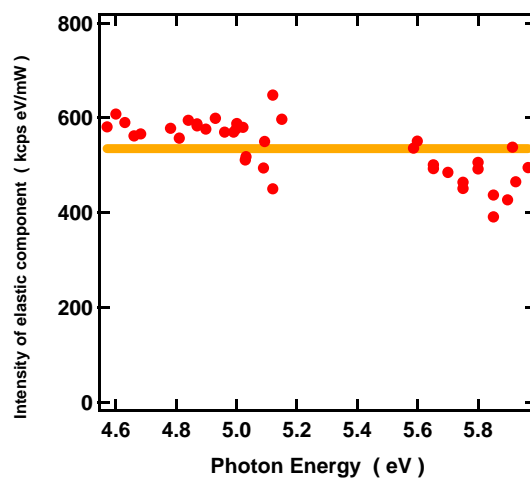


図 5.14 Clean Cu(110)の光電子スペクトルの弾性成分の入射光エネルギー依存性

弾性成分と非弾性成分の強度の違いについて光電子放出過程の理論に立ち戻って考える。光電子スペクトルの弾性成分は一般的な光電子放出の理論ではフェルミの黄金則に基づいて解釈される[t]。N 電子系の始状態から終状態への単位時間当たりの遷移確率 P_{fi} は以下の式で表される。

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H_{PE} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\nu)$$

ここで H_{PE} は十分に弱い摂動であり、以下のように表される。

$$H_{PE} = \frac{e}{2m_e c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} A^2$$

\mathbf{A} は電磁場のベクトルポテンシャル、 \mathbf{p} は運動量演算子 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ である。ここで、光電子スペクトルの解釈の際には突然近似(sudden approximation; S.A.)が用いられる。これは光電子ホール生成は一瞬で起き、放出される電子と残った系の間には相互作用が働かないという近似である。この近似を利用すると、

$$|\Psi_f\rangle = |\mathbf{k}; N-1\rangle \xrightarrow{\text{S.A.}} c_{\mathbf{k}}^\dagger |N-1\rangle$$

と表せる。 \mathbf{k} は光電子の運動量、 $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ は光電子の生成演算子である。これは光励起された電子の終状態と真空中に放出された光電子は同じ状態であるとみなすということを表している。弾性成分の強度は励起光エネルギー $\hbar\nu$ に対してこのような近似を基に光励起確率によって決定される。

しかし、本研究の測定において非弾性成分と弾性成分の励起光エネルギー依存性が異なっていたということは、非弾性成分の強度は光励起確率だけでは決定されないということを示している。突然近似が成り立つのは電子のエネルギーが十分高く、正孔の緩和よりも早く電子が試料を飛び出す場合であるが、使用した励起光のエネルギーが低い場合は、突然近似は成り立たなくなり電子と表面振動素励起の間の相互作用が無視できない[u]。電子—表面振動素励起間の相互作用がはたらく場合、光電子放出の終状態は光励起の終状態(弾性成分)だけではなく振動を励起することで放出されるという新たな終状態(非弾性成分)が加わる。終状態の数が増える分電子が光電子放出される頻度も増えるために放出される全電子数が増えると考えられる。

このように新たな終状態が加わるのは電子が低速である場合のみということが重要である。これは逆に電子のエネルギーが高くなると振動子強度は小さくなるということであり、従来 UPS で用いられてきた He 光源 ($\hbar\nu = 21.2 \text{ eV}$) などではステップ構造が発見されなかった理由である。He 光源を用いてエネルギー分解能 $\Delta E = 8.6 \text{ meV}$ を達成した例[v]でも UPS スペクトルにステップ構造が現れなかった(図 5.15)。

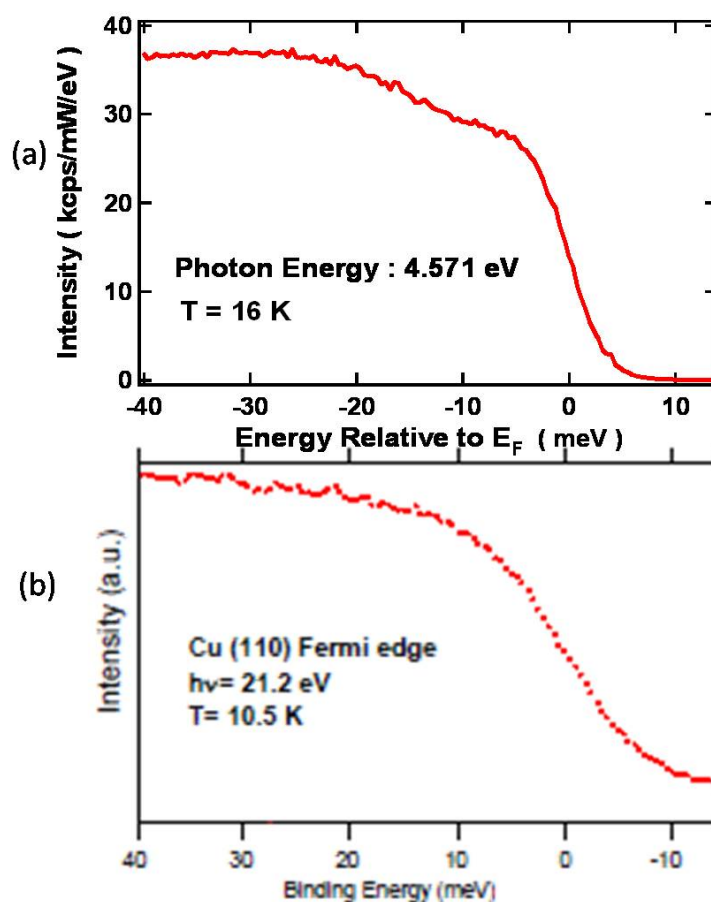


図 5.14 Clean Cu(110)の光電子スペクトルの弾性成分の入射光エネルギー依存性
(a)本研究の LPES スペクトル、(b) L. Patthey らによる He 光源での UPS スペクトル[v]

第三項 STM-IETS との比較

このような電子の非弾性的な散乱過程を STM-IETS の機構をもとに考える[q]。STM では、探針と試料の間は接触せず真空層を挟むために通常電流は流れない。しかし、探針と試料が十分に近付くとトンネル効果によって電流が流れるようになる。試料に正バイアスをかけた場合は探針の電子がトンネル過程を経て基板に移動する。バイアス電圧を走査するとトンネル電流も電圧に対して線形に変化する。このようなエネルギーの授受を伴わない過程を弾性過程と呼ぶ。しかし、この電子の通り道に何らかの振動素励起が存在し、さらにバイアスのエネルギーが振動エネルギーに一致する場合、この弾性トンネルに加えて電子が振動素励起とエネルギーの授受をすることでトンネルする新たな過程が加わる。このとき電子のエネルギーはトンネル過程の終状態と始状態で異なるために非弾性トンネル過程と呼ばれる。トンネル過程の終状態は振動が励起されていない過程(弾性トンネル過程)と振動が励起された状態(非弾性トンネル過程)の 2 つに増えるため、これを電子がトンネルする新たな“チャンネル”が開くと表現する。この場合は電子がトンネルする確率は終状

態が増えることによって増加する。

この非弾性トンネル過程は共鳴散乱過程によって起きていると考えられている。まず探針の電子は吸着種の共鳴準位にトンネルし、負イオン状態を作る。このとき吸着種の分子は中性状態から負イオン状態になったことで構造最適化を起こす。トンネルした電子は一定時間共鳴準位に滞在したのちに基板にトンネル過程で移る。分子は中性状態に戻り、その構造も元に戻ろうとする。このときにある確率で分子振動が励起されるというのが STM-IETS における共鳴散乱過程である。

LPES の非弾性過程もこの STM の非弾性過程にもとづいて考えることができる。励起光エネルギーが低い場合、真空中に放出される際に電子は真空準位のすぐ上のエネルギーをもつ。このとき、電子は表面ポテンシャルのすぐ上を通ることによってポテンシャルの影響を感じる。よって電子の透過率は 100% にはならない。例えば単純なポテンシャルの壁(高さ 4.52 eV(=Clean Cu(110)の仕事関数))をエネルギーが 5.0 eV の電子が乗り越える場合を仮定したとき、電子の波動関数を考えると透過率は 70% 程度である。ここで透過した電子は弾性成分としてエネルギーの授受なしに真空中に放出される。しかし、表面振動素励起を励起して光電子が放出されるという過程が加わると電子が真空中に放出される新たな“チャンネル”が開き、電子の放出される確率が上がる。これによって非弾性成分の大きさのエネルギー依存性が説明できる。さらに第一項の考察から LPES の振動励起も共鳴散乱過程によるものと考えられる。

これらの考察の結果から、LPES と STM-IETS は光電子とトンネル電子という違いはありながらも類似の非弾性散乱過程をとっている可能性がある。そこで CO/Cu(001) 表面の結果を LPES と STM-IETS で比較した[x]。図 5.16 は STM-IETS の測定結果で、LPES と同じく観測されたモードは CO の internal stretch モードと CO の FR モードの二つであった。さらに、ピークの形状は CO の FR モードのほうがはっきりとしたピークとして現れているのに比べて CO の stretch モードは非常に小さい。これは LPES でも同様に、FR モードははっきりしたステップ構造が現れているのに対して HREELS ではっきりと現れる stretch モードは小さい。FR モードはステップの高さで約 10 倍大きい。このように二つの手法でピーク強度が似た傾向を示していることは、非弾性散乱の機構が同様であることを反映しているかもしれない。

STM-IETS の振動励起の選択則はいまだに確立されておらず、今後もさらに異なる系で二つの手法を比較していくことでそれぞれの理論の確立に役立つことが期待される。

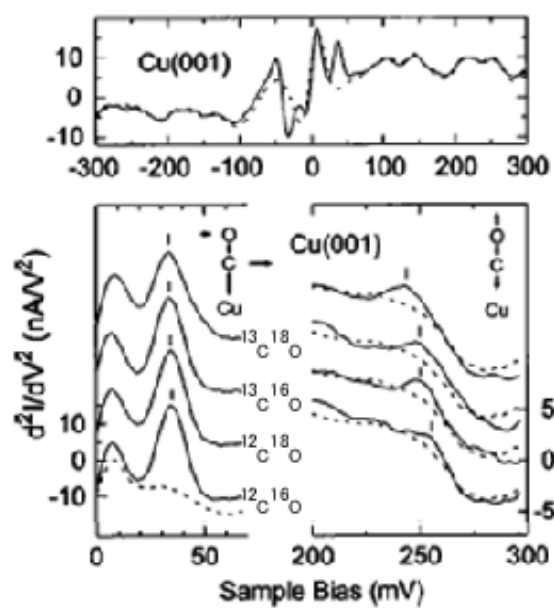


図 5.16 CO/(110)の STM-IETS スペクトル[x]

参考文献

- [a] Y. Kubo, *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan* **41**, 1556 (1976).
- [b] J.A.Stroscio *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1428 (1985).
- [c] P. Zeppenfeld, *et al.*, *Phys. Rev. B* **38**, 12329 (1988).
- [d] O. Skibbe, *et al.*, *Phys. Rev. B* **66** 235418 (2002).
- [e] E. Svensson, *et al.*, *Phys. Rev.* **155**, 619 (1967).
- [f] R. Courths, S. Hufner, *Phys. Rep.* **112**, 53 (1984).
- [g] C. N. Berglund, *et al.*, *Phys. Rev.* **136**, 1030 (1964).
- [h] W. Kamitakahara *et al.*, *Phys. Lett.* **29**, 639 (1969).
- [i] H. Eckardt *et al.*, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 97 (1984).
- [j] M. Wuttig, *et al.*, *Surf. Sci.* **213**, 103 (1989).
- [k] P. Cortona, *et al.*, *Int. J. Quan. Chem.* **99**, 713 (2004).
- [l] K. Ishizaka, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 166402 (2008).
- [m] J. L. Warren, *et al.*, *Phys. Rev.* **158**, 805 (1967).
- [n] T. Yokoya *et al.*, *Nature* **438**, 647 (2005).
- [o] G. S. Painter, *et al.*, *Phys. Rev. B* **4** (1971).
- [p] S. A Solin and A. K. Ramadas, *Phys. Rev. B* **1**, 1687 (1970).
- [q] 日本化学会 編, “第 5 版 実験化学講座 24 表面・界面” 丸善, (2007).
- [r] 小間 篤 他編, “表面物性工学ハンドブック 第 2 版”, 丸善, (2007).
- [s] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- [t] S. Hüfner, “Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy” Springer (2007).
- [u] L. Hedin *et al.*, *Phys. Rev. B* **58** 15565 (1998).
- [v] L. Patthey, *et al.*, "Surface/ Interface Spectroscopy Beamline", PSI Scientific Report 2001 **7**, 48 (2002).
- [w] S. Hüfner, “Photoelectron Spectroscopy 3rd Edition” Springer (2003).
- [x] L. J. Lauhon and W. Ho, *Phys. Rev. B* **60** R8525 (1999).

第六章 展開 : $C_2H_4/Cu(110)$ の測定

第一節 $C_2H_4/Cu(110)$ について

これまでに考察によって得られた振動励起の 3 つの条件と非弾性散乱の機構の妥当性を確かめるために、エチレン (C_2H_4) 分子の吸着面での測定を行った。エチレンを用いた理由は 2 点あり、それぞれ(i)これまでに用いた O 原子や CO 分子よりも少し複雑な系であり、自由分子の基準振動だけで 12 のモードがある(図 6.1)こと、(ii) $C_2H_4/Cu(110)$ は清浄表面に比べて仕事関数が 1 eV 程度低下すること[a]である。(i)より LPES のスペクトルに現れる振動モードと現れないモードを調べることで特に振動励起の条件(3)「表面平行方向の振動が選択的に励起される」に関してさらに深く議論できることが期待できる。さらに(ii)より清浄表面よりも広いエネルギー範囲でスペクトルの励起光エネルギー依存性を測定することができる。励起機構を共鳴散乱によると考え、Cu(110)の非弾性成分のエネルギー依存性の形状(図 5.11)を共鳴散乱によるピークのかつもの形状であると考えた場合、エネルギー範囲を広げて測定することでピーク形状を確認できる可能性がある。また、LPES のステップの大きさと、HREELS のピーク強度を比較することで散乱機構に関する情報が得られることを期待した。

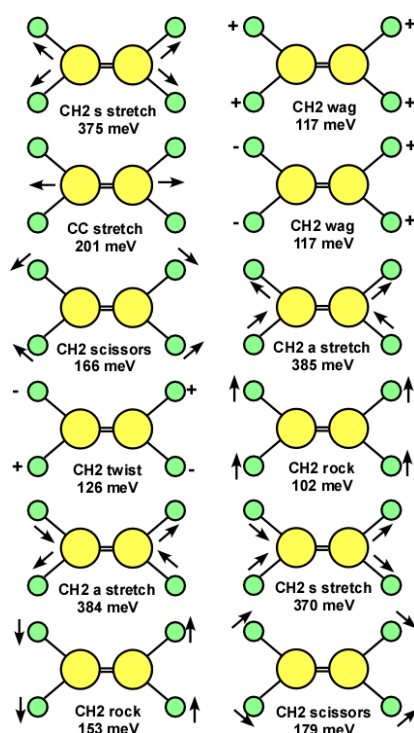


図 6.1 エチレン自由分子の基準振動モードと振動エネルギー

第 3 章で述べたように本研究で使用した装置では等しい条件の試料を LPES と HREELS で測定することができる。本章では振動モードの同定を行い強度の比較を行うために HREELS での測定の結果を示し、LPES でのスペクトル測定の結果と比較して議論する。

STM 等の手法を用いることにより、Cu(110)上のエチレンは Cu の Short bridge サイトに吸着し、C-C 軸は表面の被覆率が低い場合は $[\bar{1}10]$ 方向に平行で被覆率が高い場合には $[\bar{1}10]$ 方向から 24° ずれて吸着することが分かっている[b, c]。孤立吸着分子の場合は第一原理計算によって図 6.2 のような吸着構造をとることが明らかになっている[d]。IRAS の測定結果(図 6.3)では、エチレンの曝露量が低い場合には CH_2 scissoring モードと out-of-plane wagging モード、曝露量が高い場合は CH_2 scissoring モードと C-C stretching モードが観測された[e]。この結果も被覆率によってエチレンの吸着構造が変化することを示唆している。また、昇温脱離法(Temperature Programmed Desorption; TPD)の結果よりエチレンの脱離温度は 140 K、185 K である[f]。吸着構造が二つあるために脱離温度も二点存在している。

測定の際にはエチレンはバリアブルリークバルブから Analysis チャンバー内に導入し、Clean Cu(110)を液体ヘリウムによって冷却しながら吸着を行った。吸着温度はエチレンの流量によって制御した。吸着の条件は吸着温度が 16 K のときは 5.0×10^{-10} mbar、吸着温度が 115 K のときは 2.5×10^{-9} mbar で、吸着量はいずれも 1.2 L ($=1.2 \times 10^{-6}$ torr · s)であった。スペクトルの測定は 16 K で行った。

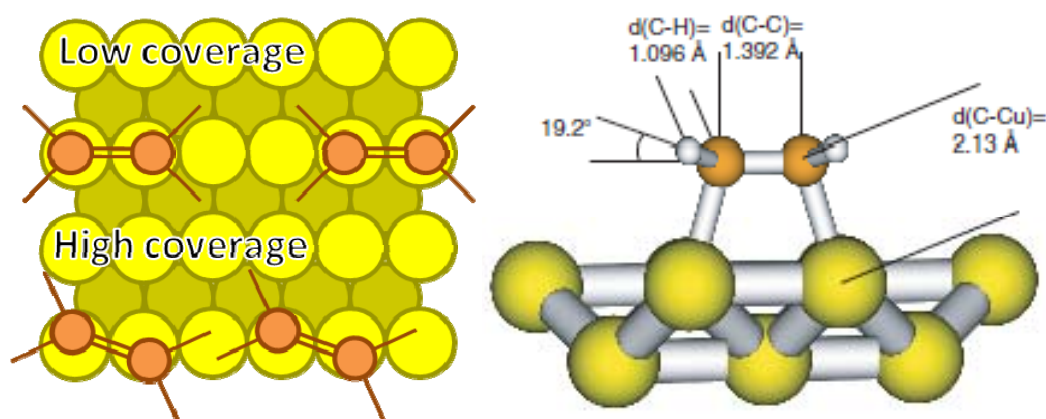


図 6.2 Cu(110)上のエチレンの吸着構造

左 : STM[b]、Photoelectron diffraction[c]より 右 : 第一原理計算[d]より得られた吸着モデル

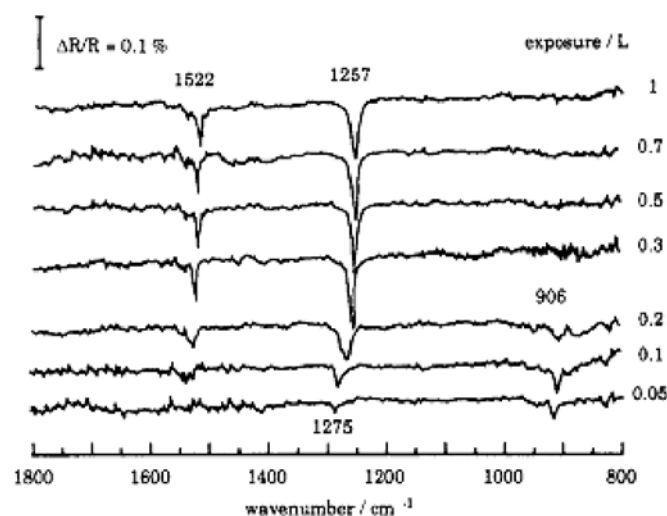


図 6.3 C₂H₄/Cu(110)の IRAS スペクトル：曝露量依存性[e]

906 cm⁻¹ : CH₂ wagging、1257 cm⁻¹ : CH₂ scissors、1522 cm⁻¹ : CC stretching

第二節 HREELS による測定

まずは LPES スペクトルの測定温度である 16 K で分子吸着も行い HREELS で測定した。測定は表面垂直方向に対して入射角 60° に固定し、反射角を 60° (Specular)、65°、70°、80° (Off-specular) に変えて行った。電子の運動エネルギー E_0 は 4.501 eV であった。図 6.4 にその結果を示す。IRAS の測定結果[e] や自由分子の振動エネルギーからピークの同定を行った結果を表 6.1 に示す。全部で 9 つのピークが観測された。このうち 48 meV のピークは残留 CO 分子による Cu-CO の stretch、256 meV のピークは CO の internal stretch モードである[g]。

弾性ピークと損失ピークの角度分布を図 6.5 に示す。ピークによる強度変化に大きな違いはないが、370 meV と 380 meV のピークは比較的残っている。CH₂ stretch による 370 meV、380 meV のピークの角度分布は弾性散乱ピークの角度分布に比べ等方的である。他の損失ピークの角度分布は弾性散乱ピークと似ている。よって、CH₂ stretch 以外のピークは双極子散乱によるものと考えられる。

表 6.1 HREELS スペクトルに現れたピーク(吸着温度 16 K)

Vibrational Energy	25 meV	49 meV	103 meV	118 meV	156 meV	189 meV	250 meV	370 meV	380 meV
Vibrational mode	Cu-C stretch	Cu-CO stretch	CH ₂ wagging	CH ₂ twist?	CH ₂ scissors	C=C stretch	C-O stretch	CH ₂ stretch	CH ₂ stretch

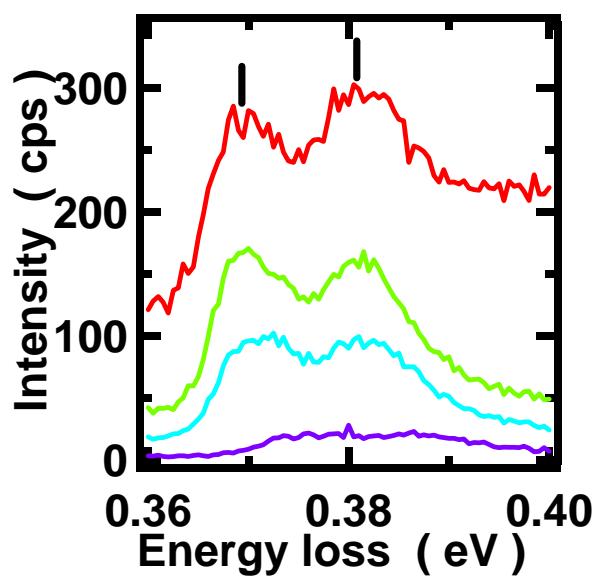
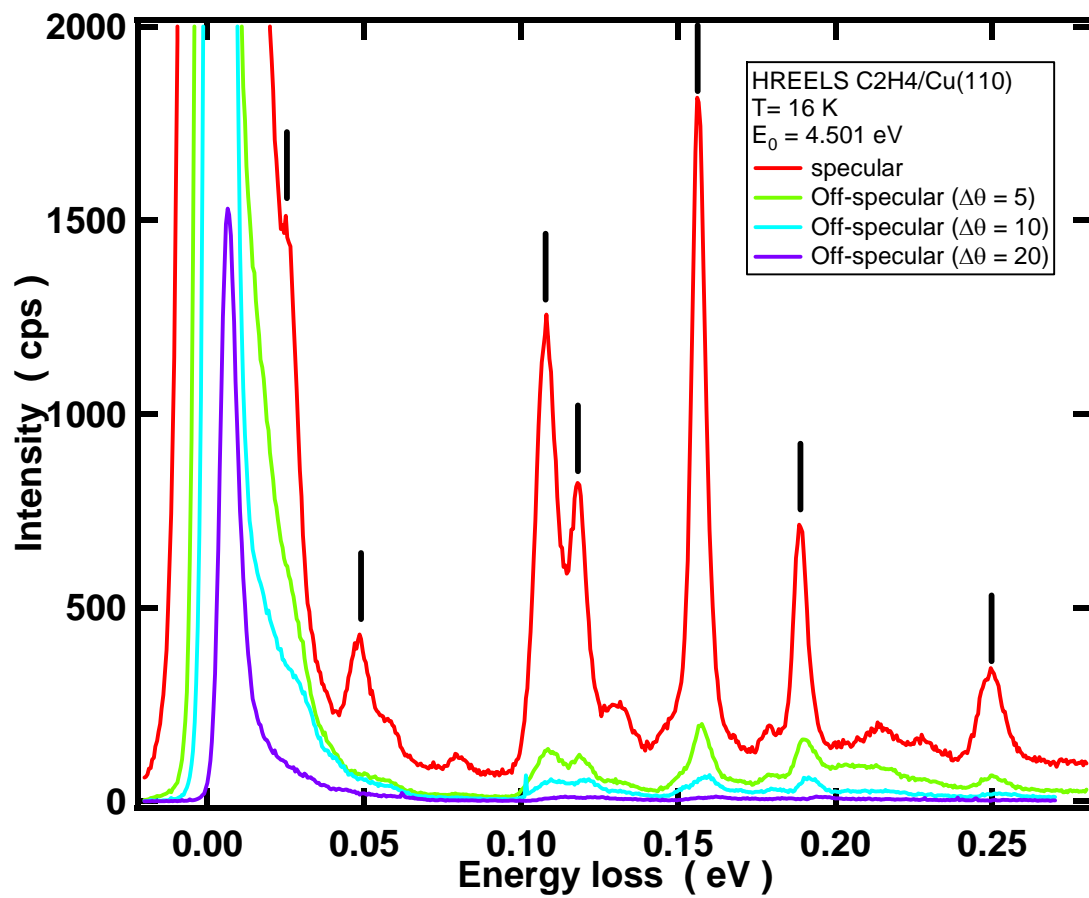


図 6.4 C2H4/Cu(110)の HREELS スペクトル(吸着温度 16 K)

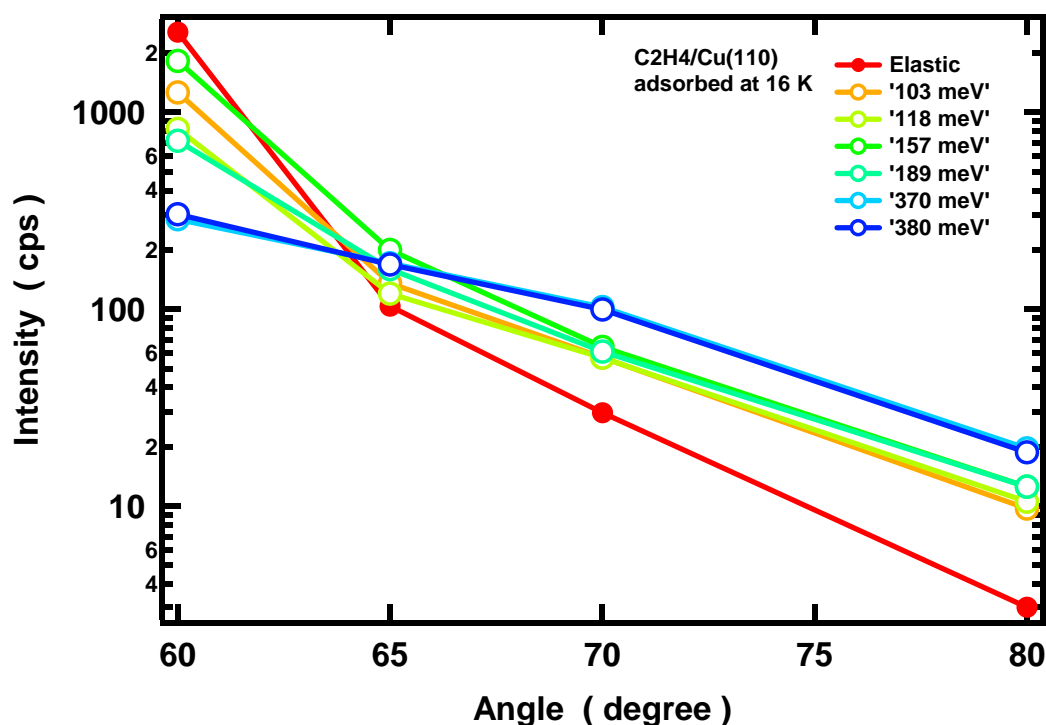


図 6.5 C2H4/Cu(110)の HREELS ピーク高さの角度依存性(吸着温度 16 K)

115 K でエチレンの吸着を行い、16 K に冷却して測定した結果を図 6.6 に示す。入射角 60° 、反射角 60° (Specular)、 65° 、 70° 、 75° 、 80° (Off-specular)で測定した。現れたピークと対応する振動モードを表 6.2 に示す。全部で 8 つのピークが観測され、16 K で吸着させた場合と比べて 118 meV のピークは消えた。しかし、残留 CO 由来の 45 meV(Cu-C stretch)、250 meV(CO internal stretch)のピーク強度が強くなっている。

各ピークの角度分布を図 6.7 に示す。CH₂ stretch の角度分布は等方的で弾性散乱とは異なっているが、他の損失ピークは弾性散乱と似ている。この傾向は 16 K で吸着させた場合と同様である。

表 6.2 HREELS スペクトルに現れたピーク(吸着温度 115 K)

Vibrational Energy	25 meV	48 meV	108 meV	157 meV	189 meV	258 meV	370 meV	380 meV
Vibrational mode	Cu-C stretch	Cu-CO stretch	CH ₂ wagging	CH ₂ scissors	C=C stretch	C-O stretch	CH ₂ stretch	CH ₂ stretch

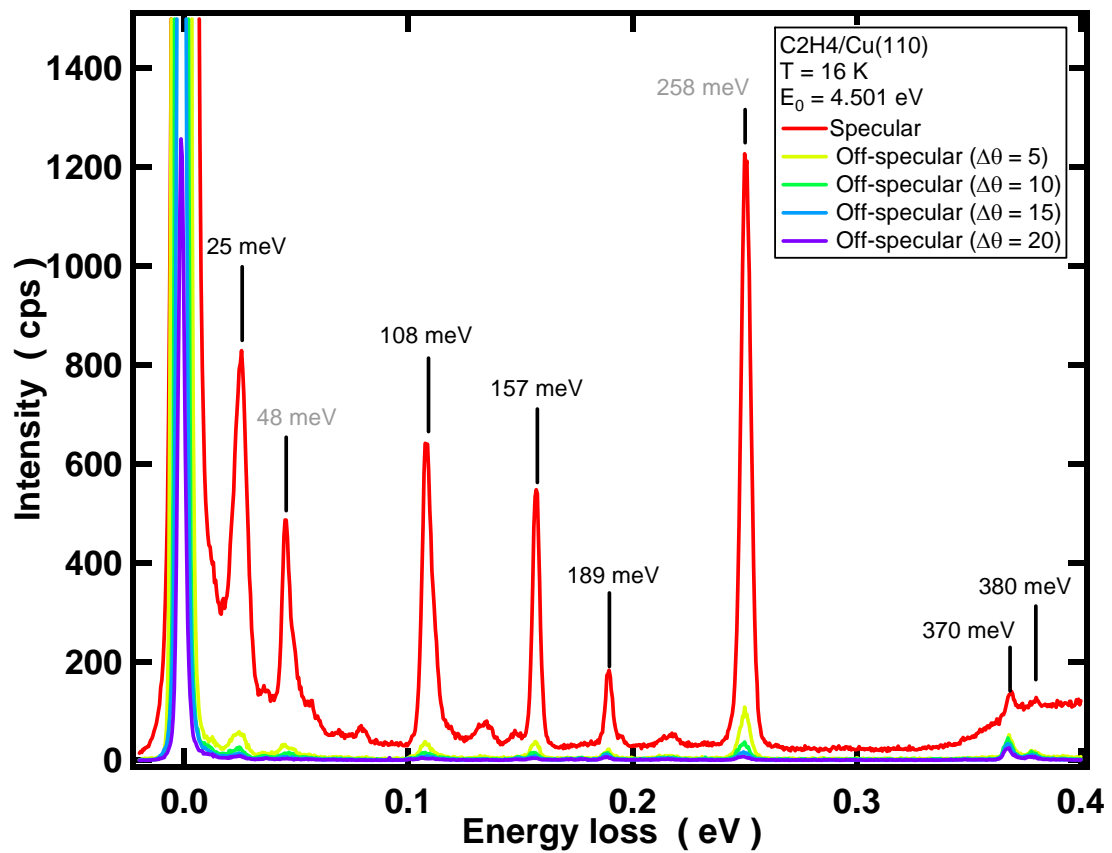


図 6.6 C₂H₄/Cu(110)の HREELS スペクトル(吸着温度 115 K)

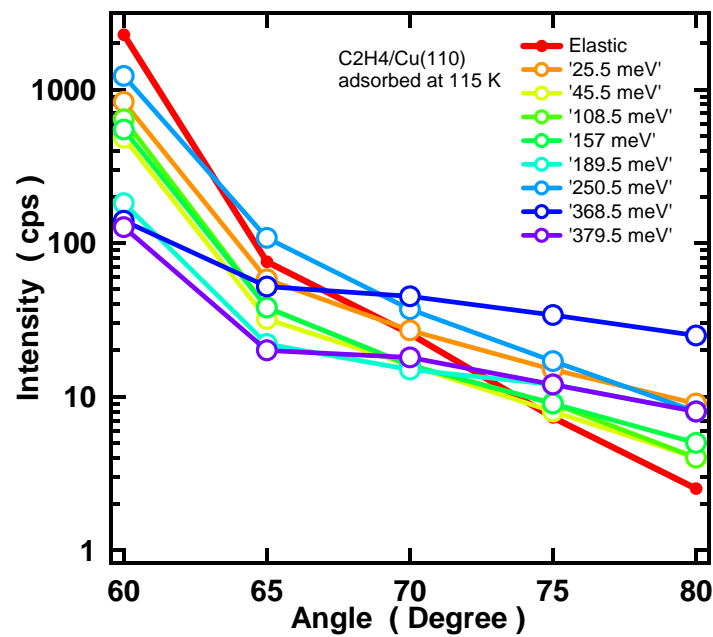


図 6.7 C₂H₄/Cu(110)の HREELS ピーク高さの角度依存性(吸着温度 115 K)

115 K でエチレンを吸着させた場合の測定では CO 由来のピークが無視できないほど大きいので、CO のみを吸着させた CO/Cu(110)の測定を行い、ピーク強度から CO 分子の吸着量を見積もった。Cu(110)上の CO は被覆率 0.5 ML(1 ML は表面の基板原子数と吸着分子数が一致する吸着量)で飽和吸着し、このとき Cu(110)-p(2×1)-CO 構造をとる。分子吸着の際には低温で分子を吸着させた後に 170 K に加熱し、再び低温で測定することで Cu(110)-p(2×1)-CO 構造に由来する LEED のスポットが観測されることが報告されている [i]。そこで、16 K で CO ガス(1.0×10^{-9} mbar)を曝露した後、170 K に 5 分間加熱し、再び 16 K に冷却して測定を行った(図 6.8)。ピーク高さは吸着量に比例するため、CO ガスの曝露量を 0.05 L ずつ増やしていき、ピーク高さが変化しなくなったところで飽和吸着したとみなした。このときのピーク高さと C₂H₄/Cu(110)の EELS スペクトル中のピーク高さの比から分子の吸着量を見積もった。

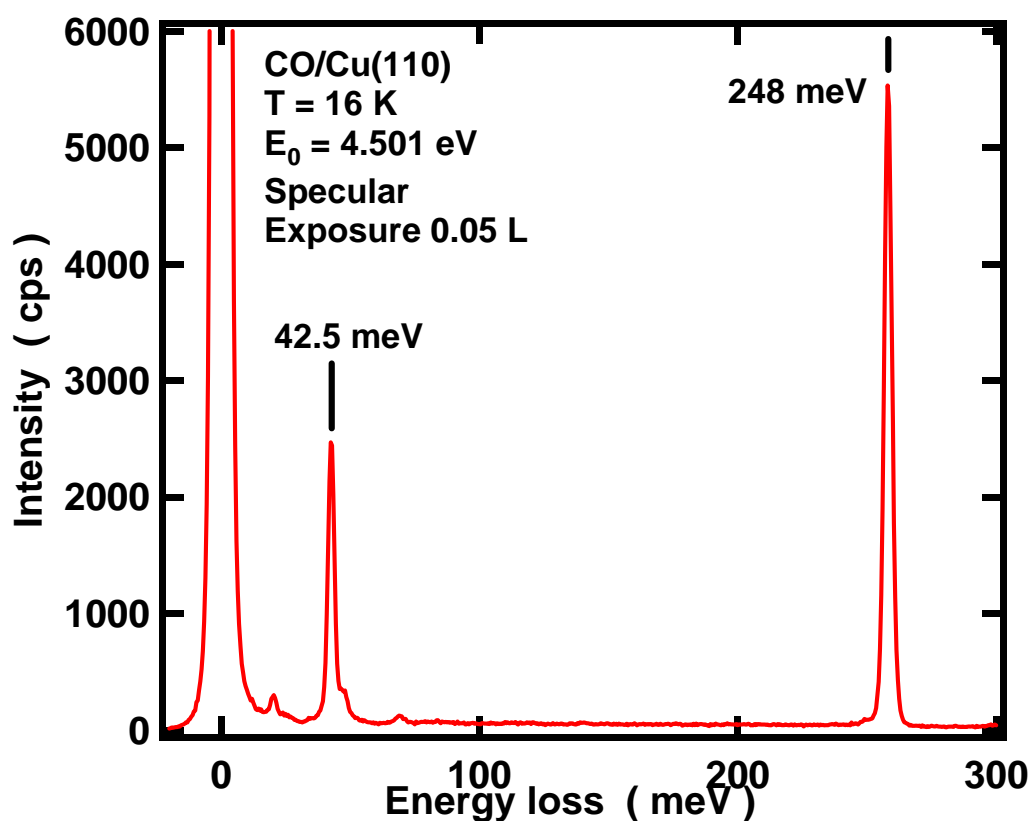


図 6.8 CO/Cu(110)の HREELS スペクトル

スペクトルのピーク高さを弾性ピークの高さで規格化し、曝露量に対してプロットしたのが図 6.9 である。45 meV と 250 meV のピークから、曝露量が 0.1 L 程度で飽和吸着していることがわかった。飽和吸着時のピーク高さと図中に点線で示した $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}(110)$ のピーク高さとの比から CO の吸着量は 0.06 ML~0.08 ML であることが分かった。以下、CO による C_2H_4 の吸着状態に与える影響はわずかであるとして議論を進める。

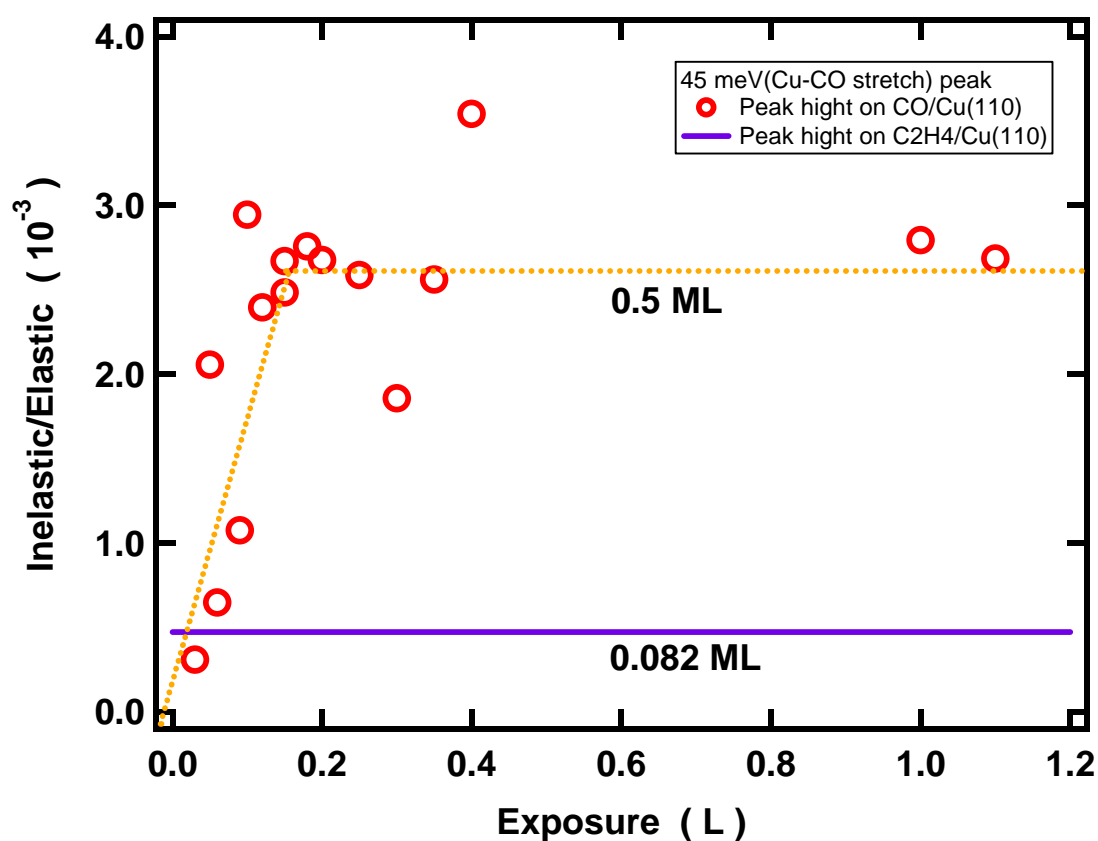


図 6.9 Cu-CO ピーク高さの曝露量依存性(45 meV : Cu-CO stretch モード)

第三節 LPES による測定

HREELS の結果と同様に、まず 16 K で 1.2 L のエチレンの吸着を行い、LPES スペクトルを測定した結果を図 6.10 に示す。入射光エネルギーは 4.682 eV で仕事関数 ϕ は 3.63 eV (仕事関数変化 $\Delta\phi = -0.89$ eV) であった。Wide range の測定結果は Clean 面や他の分子吸着面(図 4.1(a)、4.9(a))とは形状が大きく変化した。図 6.10(b)フェルミ・レベル近傍 200 meV までのスペクトルには複数の小さいステップが現れている。図 6.10(c)からも 380 meV の位置にステップが現れていることがわかる。光電子強度を電子のエネルギーで微分したのが図 6.11 で、フェルミ・レベルから -200 meV までの範囲にはピークが 5 つあることが分かった。EELS の結果と比較し、それぞれのピークを同定した結果が表 6.3 である。このうち 15 meV のピークは清浄表面等と同じバルク・フォノンであり、そのほかはエチレン吸着に由来するピークである。

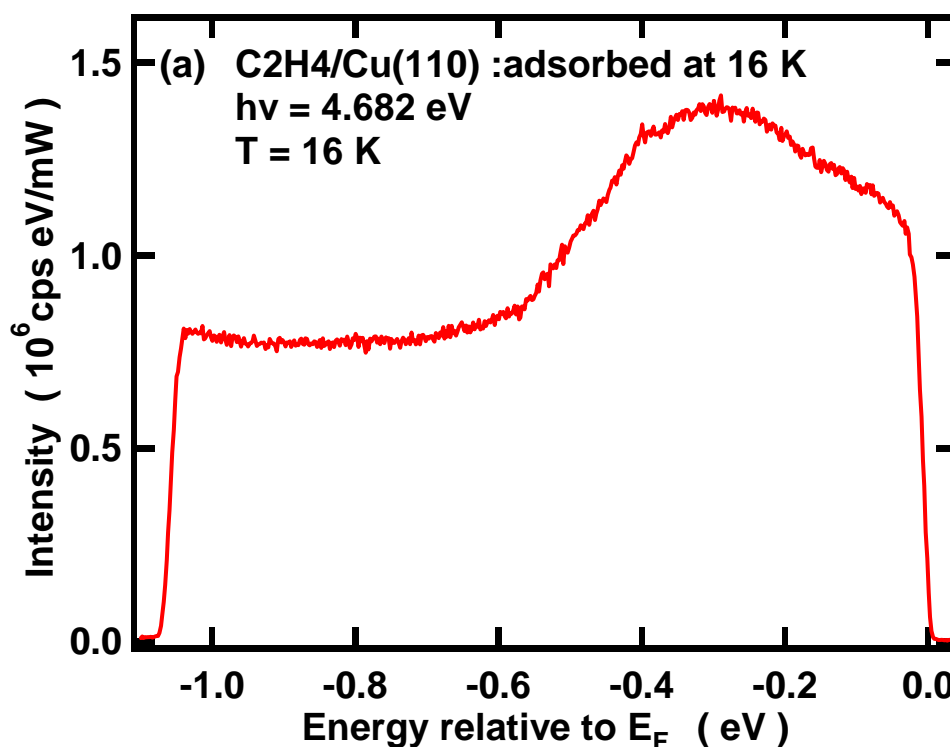


図 6.10 (a)C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトル : wide range (吸着温度 16 K)

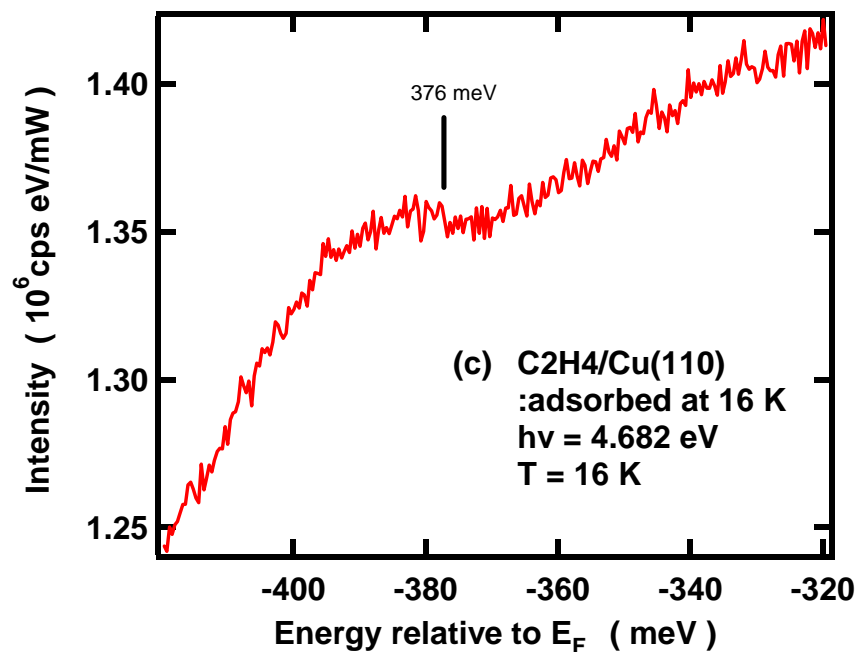
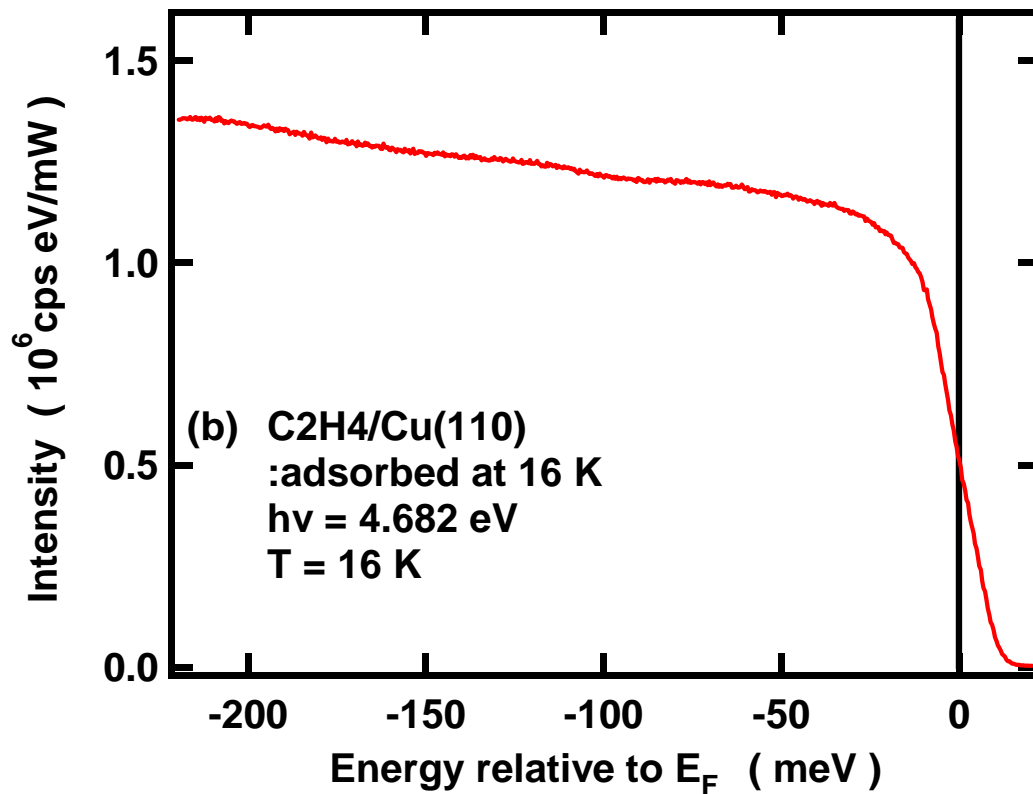


図 6.10 (b) $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}(110)$ の LPES スペクトル : E_F 近傍、
(c) $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}(110)$ LPES スペクトル : 380 meV 付近
(吸着温度 16 K)

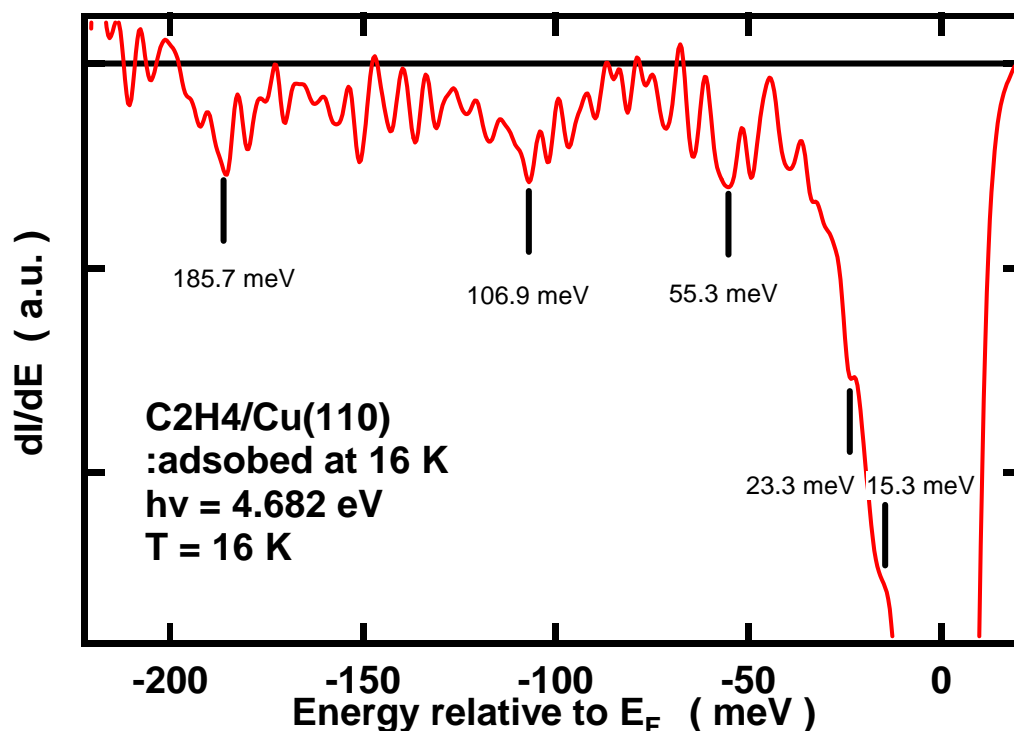


図 6.11 C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトルの微分(吸着温度 16 K)

表 6.3 C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトルに現れたステップ (吸着温度 16 K)

Vibrational Energy	15 meV	23 meV	55 meV	107 meV	186meV	375meV
Vibrational mode	Phonon T mode	Cu-C stretching	CH ₂ rocking	CH ₂ wagging	C=C stretching	CH ₂ stretching
HREELS	×	○	×	○	○	○

次に 115 K で 1.2 L のエチレンの吸着を行い、測定したレーザー光電子スペクトルが図 6.12 である。入射光エネルギーは 4.208 eV であり、仕事関数 ϕ は 3.73 eV (仕事関数変化 $\Delta\phi = -0.79$ eV) であった。16 K でエチレンを吸着させた場合(図 6.10)と比べてまず wide range のスペクトルの形状と光電子強度が大きく変化している。また、フェルミ・レベル近傍のスペクトル図 6.12(b)ではステップが非常に分かりにくくなっているが、いくつかスペクトルの傾きに変化がある場所があることが分かる。図 6.12(c)の 380 meV のステップも非常に小さくわかりにくくなっている。図 6.13 は図 6.12(b)を電子のエネルギーで微分した図で、4 つのピークがあることが分かった。表 6.4 に EELS の結果と比較し、ステップを同定した結果をまとめた。このうち、15 meV のステップはバルク・フォノン由来であり、34 meV のピークは CO 分子の Cu-CO Frustrated rotational モード由来の構造である[j]。

表 6.4 C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトルに現れたステップ (吸着温度 115 K)

Vibrational Energy	15 meV	33 meV	107 meV	183meV	375meV
Vibrational mode	Phonon T mode	Cu-CO FR	CH ₂ wagging	C=C stretching	CH ₂ stretching
HREELS	×	×	○	○	○

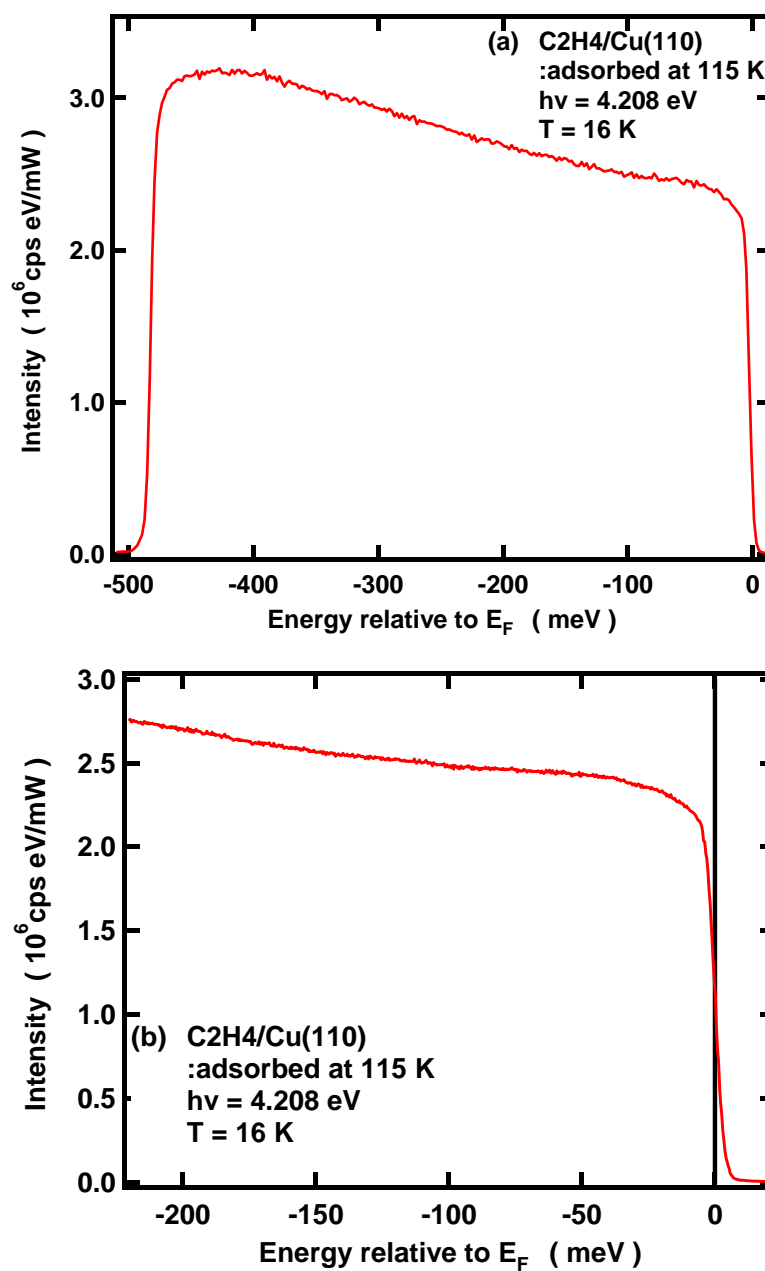


図 6.12 (a)C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトル : wide range、
(b) C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトル : E_F 近傍 (吸着温度 115 K)

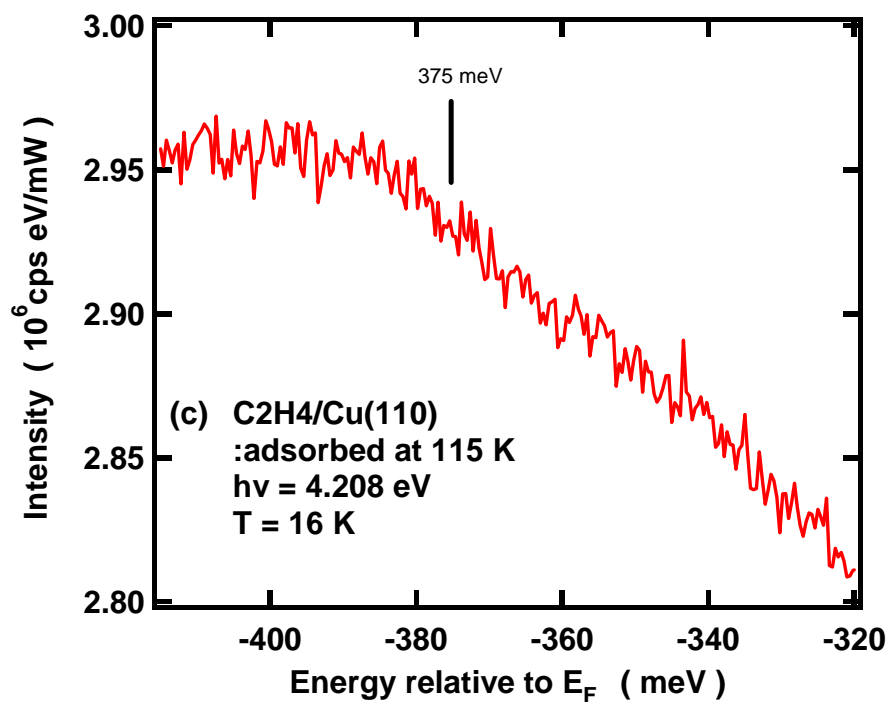


図 6.12 (c) C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトル：370 meV 近傍（吸着温度 115 K）

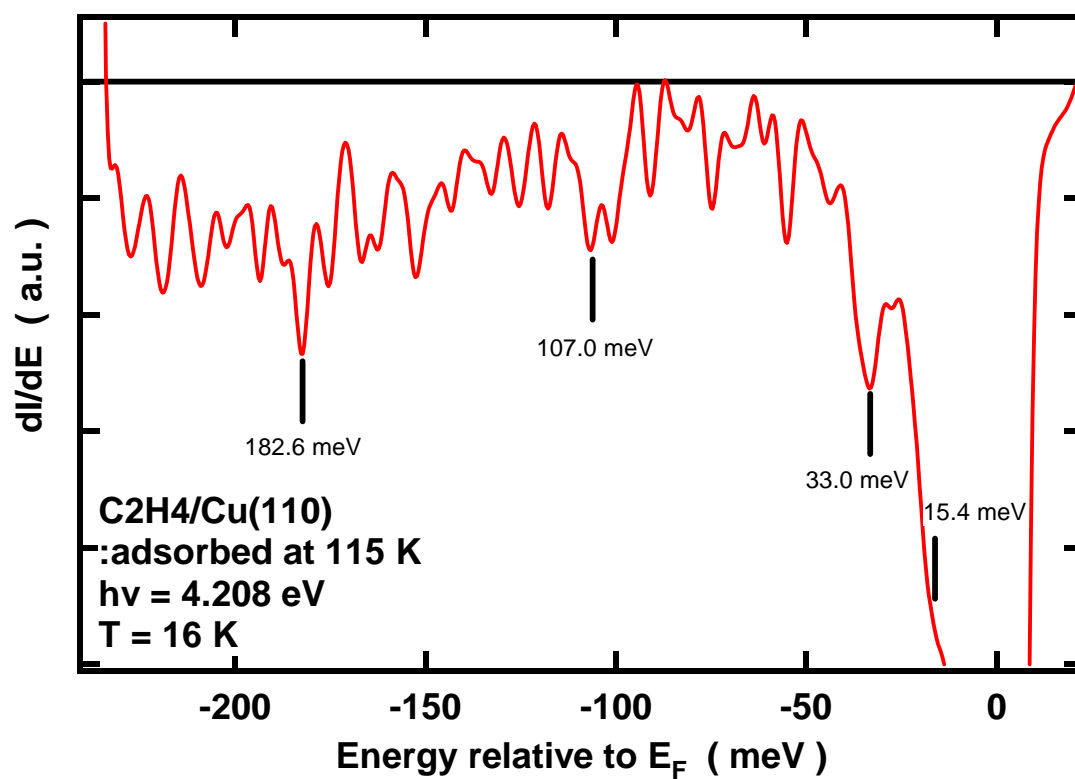


図 6.13 C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトルの微分(吸着温度 115 K)

次にそれぞれの吸着温度で測定したスペクトルの入射光エネルギーに対する変化を示す。図 6.14 は吸着温度が 16 K のときのスペクトルの $h\nu$ 依存性である。いずれも仕事関数変化 $\Delta\phi$ は約 -0.9 eV であった。励起光エネルギーが変化するとその形状が大きく変化するが、-380 meV のステップの位置は変わらないことが分かる。

吸着温度が 115 K のときの光電子スペクトルを図 6.15 に示す。いずれも仕事関数変化 $\Delta\phi$ は -0.75 eV 程度であった。いずれもフェルミ・レベル下約 -0.5 eV の位置にピークを持つ形状である。また、図 6.14 に比べ、ピーク部の強度が 2 倍程度増加している。

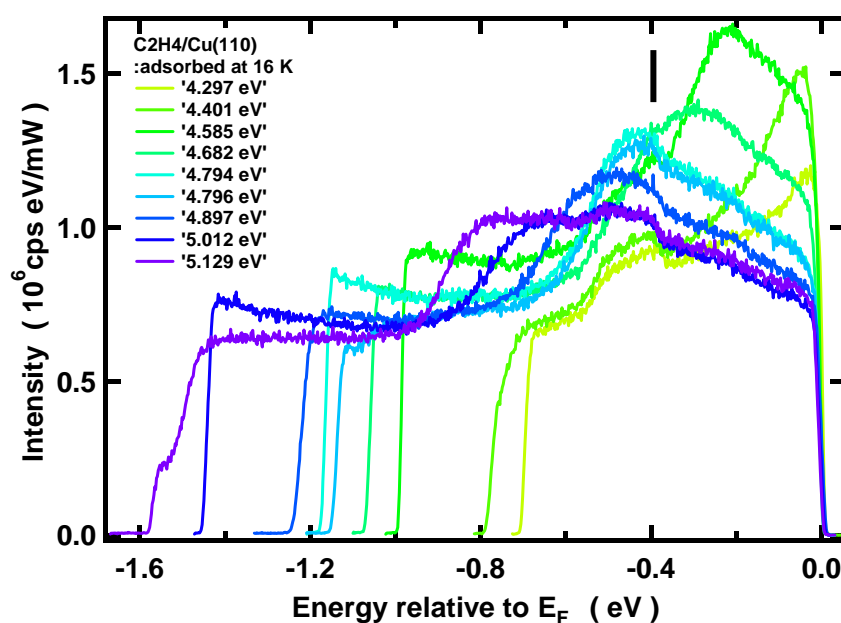


図 6.14 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}(110)$ の LPES スペクトルの励起光エネルギー依存性(吸着温度 16 K)

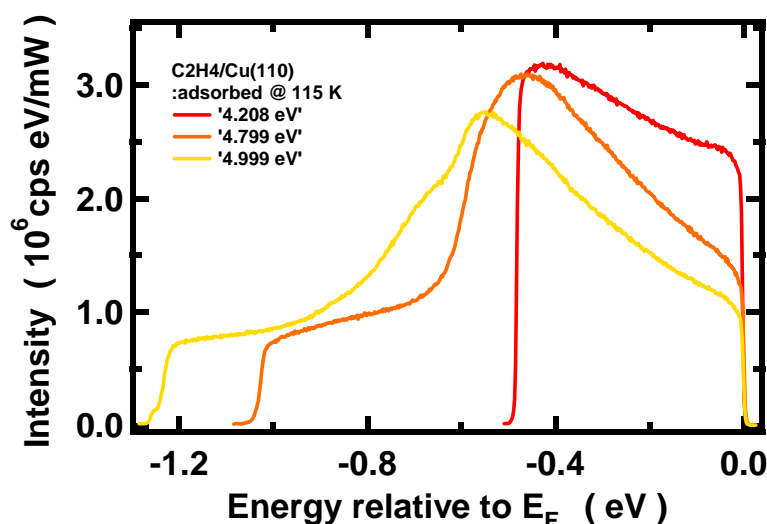


図 6.15 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}(110)$ の LPES スペクトルの励起光エネルギー依存性(吸着温度 115 K)

第四節 考察

第一項 吸着温度の変化

エチレンの吸着温度を 16 K と 115 K とに変えることでスペクトルに現れる変化について考察する。

まず HREELS の結果を比較する。16 K で付けた場合、スペクトル中には 9 つのピークが現れた。そのうち 2 つは残留 CO 由来のピークであった(表 6.1)。また、25 meV のピークはエチレンと基板 Cu の間の stretch モードである。さらに電子の反射角依存性の結果(図 6.5)から、370 meV、380 meV のピーク以外は双極子散乱によるピークである可能性が高い。ここで、残った 4 つの振動モードの対称性をそれぞれ表 6.5 に示す。

表 6.5 C₂H₄/Cu(110)の各振動モードの対称性(吸着温度 16 K)

Vibrational Energy	103 meV	118 meV	156 meV	189 meV
Vibrational mode	CH ₂ wagging	CH ₂ twist?	CH ₂ scissors	C=C stretch
Irreducible representation	A ₁	A ₂	A ₁	A ₁

エチレン分子の対称性は自由分子では D_{2h} であるが、Cu(110)表面に図 6.2 のように吸着する場合その対称性は C_{2v} に低下する。このとき表面垂直双極子選択則において活性なモードは全対称モードである A₁ である。118 meV の CH₂ twist モードは本来双極子散乱では観測できないモードであるはずである。よって、この吸着条件では分子面が表面に対して平行ではなく、傾いてついている可能性が高い。

エチレンを 115 K で付けた場合にはこの 118 meV のピークが消える。さらにピークの幅も狭くなっているように見えることから、この吸着条件ではエチレンは分子面を表面に対して平行に吸着すると考えられる。

次に、LPES による測定結果の違いを HREELS の結果と比較しながら議論する。16 K でエチレンの吸着を行った場合は、まず清浄表面の結果とは異なりスペクトルの形状が大きく変わることが分かった(図 6.10(a))。この結果については次の項でスペクトルの励起光エネルギー依存性ととも考察する。図 6.10(b)、(c)のスペクトルからは、スペクトル全体の形状がフェルミ・ディラック分布関数に従わない場合にも E_F 近傍にはステップが現れることが分かった。表 6.3 に示したスペクトル中のステップのうち、振動の変位の方向が表面平行のモードと垂直のモードを表 6.6 に示す。

表 6.6 C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトルに現れたステップ (吸着温度 16 K)

Vibrational Energy	15 meV	23 meV	58 meV	107 meV	186meV	375meV
Vibrational mode	Phonon T mode	M-C stretching	CH ₂ rocking	CH ₂ wagging	C=C stretching	CH ₂ stretching
HREELS	×	○25 meV	×	○103meV	○189meV	○370meV
Vibration direction	Parallel(to surface)	Vertical(to surface)	Parallel	Vertical	Parallel	Parallel

このように、表面垂直のモードも複数観測された。振動励起の条件(3)を考慮に入れると、これらのモードはエチレンが表面に対して傾いて吸着しているため、表面に対して平行な成分があるため励起されたと考えられる。

エチレンが平らについていると考えられる 115 K の吸着条件で LPES を測定した結果が図 6.12 である。まずスペクトル全体の形状、強度が 16 K の場合に比べて大きく変化した。この変化についても次項で述べる。この吸着条件では全てのステップ構造が非常に小さくなった。この原因は電子の共鳴散乱機構にあると考えられる。共鳴散乱では散乱断面積は電子が捕えられる非占有軌道と電子の平面波の重なり積分に比例する[*k*]。よって、この非占有軌道がエチレンの分子面に対して垂直方向の広がりを持つ場合、分子が表面に水平に吸着することによって散乱断面積が小さくなったと考えられる。現れたステップの表面に対する方向を表 6.7 に示す。

表 6.7 C₂H₄/Cu(110)の LPES スペクトルに現れたステップ (吸着温度 115 K)

Vibrational Energy	15 meV	33 meV	107 meV	183meV	375meV
Vibrational mode	Phonon T mode	Cu-CO FR	CH ₂ wagging	C=C stretching	CH ₂ stretching
HREELS	×	×	○103meV	○189meV	○370meV
Vibration direction	Parallel(to surface)	Parallel	Vertical(to surface)	Parallel	Parallel

CO の吸着量が増えたため CO の FR モードが現れたほか、Cu-C stretch モードが消えたのは、分子が水平に吸着した結果であると考えられる。しかし、CH₂wagging モードは表面垂直なモードであるが、ステップが現れている。ここで、図 6.2 のエチレンの吸着構造を参照すると C-H 結合はエチレン分子面に平行ではないことがわかる。このために wagging モードの振動に表面平行の成分があり、振動励起が起きたのではないかと推測できる。つまり、C₂H₄/Cu(110)においても振動励起の条件(3)が成り立つと考えられる。

第二項 LPES スペクトルの励起光エネルギー依存性

吸着温度が 16 K の場合の LPES スペクトル形状の励起光エネルギー依存性について考える。励起光エネルギー変化に対するスペクトル形状の変化は図 6.14 に示した。スペクトルの形状は励起光エネルギーに対して大きく変化している。このことからこの形状変化は非占有準位の電子状態によるものであることがわかる。これに対して E_F 下 370 meV に現れる比較的大きなステップは入射光エネルギーに対して位置が変化せず、ステップ構造はスペクトル形状の変化にもかかわらず現れることがわかった。図 6.14 のこれらのスペクトルの横軸を非占有準位のエネルギーに直してプロットしたのが図 6.16 である。どのスペクトルもフェルミ・レベルの上 4.4 eV 付近にピークもしくはそのふもとの形状が現れていることが分かる。このことから、スペクトル全体の大きな形状の変化はエチレンの吸着により現れた非占有準位の DOS の変化を反映したものと結論付けた。

115 K での吸着の場合は、同じエチレン吸着面であるにもかかわらずその形状が 16 K の場合と大きく異なった。図 6.15 がそのスペクトルの励起光エネルギー依存性を示す。いずれのスペクトルも E_F 下 0.5 eV 付近にピークがあるように見えることから、この形状は電子の占有準位が寄与している可能性がある。図 6.17 は図 6.15 の横軸を非占有準位のエネルギーに直したものである。これらから傾向を読み取るのは難しいが、 $h\nu = 4.799$ eV のスペクトルには 4.3 eV の位置にピークがあり、4.999 eV のスペクトルにもこの位置に小さなピークが現れているように見える。このピーク位置は 16 K での吸着の場合と位置が変化している。これは分子の吸着構造の変化による非占有軌道の変化によって共鳴散乱の散乱断面積が減少したという考察を支持する結果である。115 K で分子吸着を行った場合のスペクトル形状は E_F 上 4.3 eV の非占有準位と E_F 下 0.5 eV 占有準位がともに寄与して形成されている可能性がある。詳細な議論を進めるためにはさらに異なる励起光エネルギーで測定をするとともに、 $C_2H_4/Cu(110)$ の系の占有／非占有準位の電子状態を知る必要がある。

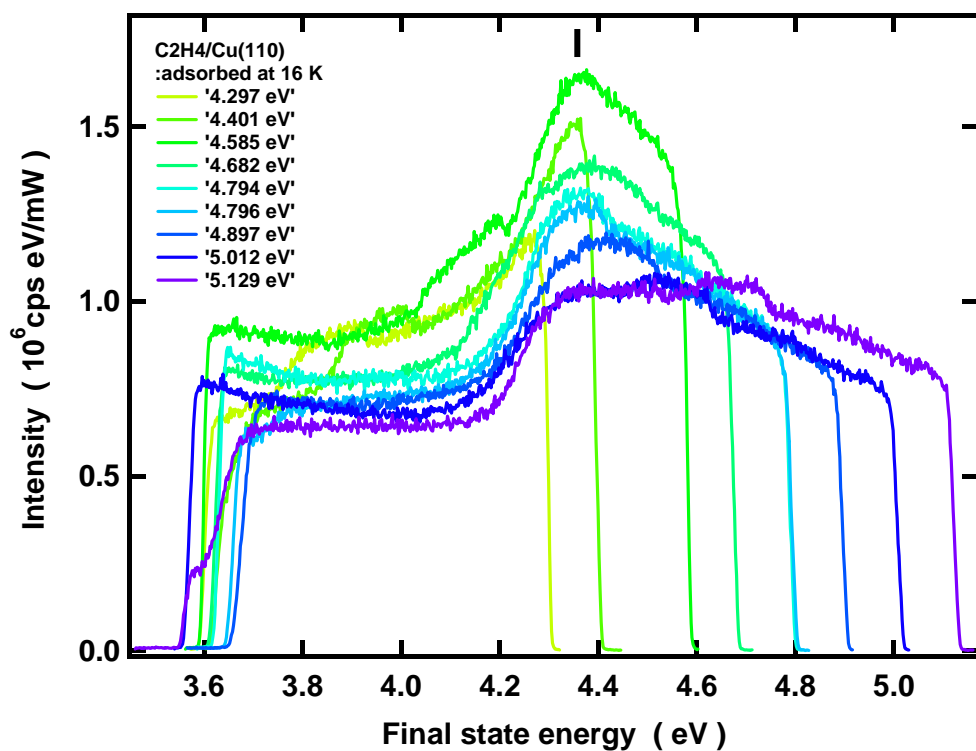


図 6.16 終状態のエネルギーに対する LPES スペクトル(吸着温度 16 K)

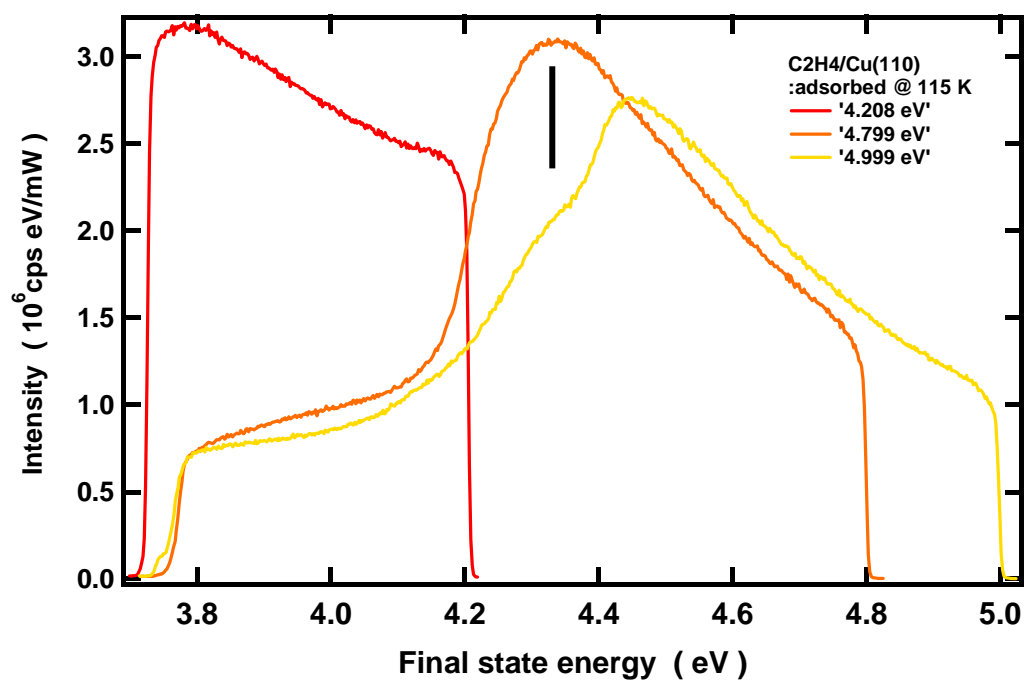


図 6.17 終状態のエネルギーに対する LPES スペクトル(吸着温度 115 K)

参考文献

- [a] A. Ritz, *et al.*, *Appl. Phys. A* **34**, 31 (1984).
- [b] J. Buisset, *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 10373 (1996).
- [c] O. Schaff, *et al.*, *Surf. Sci.* **343**, 201 (1995).
- [d] H. Öström, *et al.*, *Surf. Sci.* **559**, 85 (2004).
- [e] J. Kubota, *et al.*, *J. Phys. Chem.* **98**, 7653 (1994).
- [f] C.J. Jenks, *et al.*, *Surf. Sci. Lett.* **277**, L89 (1992).
- [g] J.F. Wendelken, *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 441 (1979).
- [h] J. A. Stroscio, *et al.*, *Phys. Rev. B* **33**, 6758 (1986).
- [i] C. Harendt, *et al.*, *Surf. Sci.* **152**, 453 (1985).
- [j] N. Lorente and H. Ueba, *Eur. Phys. J. D* **35**, 341 (2005).
- [k] 日本化学会 編, “第 5 版 実験化学講座 24 表面・界面” 丸善, (2007).

第七章 まとめ

第一節 本研究のまとめ

本研究では Cu(110)、Ag(110)、Cu(001)の清浄表面・分子吸着面に LPES を適用した結果を元に低速光電子と表面振動素励起の相互作用の理解を進めるため、光電子による振動励起の選択則と光電子の放出・散乱過程の機構の解明を目指した。

光電子による振動励起には 3 つの条件があることが分かった。

- (1) 始状態の電子と振動素励起の波数の一致が必要である。
- (2) 基板表面に終状態となりうる非占有電子状態が必要である。
- (3) 励起される振動は表面に対して平行方向の振動である。

さらに、光電子の非弾性散乱過程は共鳴散乱によるものであり、非弾性成分は光電子が低速であるために弾性成分とは異なる経路(“チャンネル”)により放出された電子によって形成されていることがわかった。また、これらの機構は STM-IETS との類似性がみられるという点で興味深い結果となった。

第二節 課題と今後の展望

振動励起の条件(1)をさらに確かなものにするためには、Clean Cu(110)の角度分解測定を行い、フォノンの分散関係を測定することが考えられる。フォノンの分散関係は過去に研究例があり分かっているため、一致した結果が得られると考えている。

振動励起の条件(3)に関しては、たとえ表面平行であってもステップ観測される振動とされない振動があるという課題がある。例えば、Clean Cu(110)では表面平行のフォノンでも T_1 モードは現れ T_2 モードは現れない。これは Cu(110)表面は $[\bar{1}10]$ 方向と $[001]$ 方向で対称性が異なり、 T_1 モードは最表面の $[\bar{1}10]$ 方向の振動であるために振動励起が起きた可能性があるが、明らかではない。エチレン吸着面の測定結果をさらに詳細に吟味することで振動選択則の理解の助けとなることが期待できる。エチレン吸着面でも CH2 scissors モードなど、表面平行でありながらも観測されない振動モードがあるためである。エチレンの同位体を使用して同位体シフトを確認するという方法が考えられる。

LPES の振動子強度のエネルギー依存性によって電子が共鳴散乱していることを確認することが期待できるが、エチレン吸着面はスペクトルの形状により振動子強度の定量的な比較が難しい。そのため、別の吸着種を用いなければならない。エネルギー依存性を調べるためには基板の仕事関数を下げるような吸着種が望ましい。例えば CO や C_6H_6 吸着面の測定などが考えられる。

謝辞

川合眞紀教授にはすばらしい研究環境を提供していただいたこと、そして研究に対する姿勢についてのアドバイスをしていただいたことに心から感謝いたします。研究生活が有意義なものとなるよう配慮してくださり、三年間を楽しく過ごすことができました。高木紀明准教授には研究についてアドバイスをいただき感謝しています。荒船竜一博士には装置の使い方に始まり研究に関するすべてのことについて非常に多くのご指導をいただいたことを感謝しています。白木將助教、塚原規志助教にも、様々なご指導をいただき感謝しています。同期の能登健一君、八百篤史君とはお互いに助け合いながら研究生活を送ることができました。M1 の彩夏さん、酒井くん、B4 太田さん、平岡くん、福島君達後輩には研究室での生活を非常に楽しいものにしてもらいました。秘書の和泉さん、飯田さん、八島さんには様々な手続きでお世話になったうえにいつも声をかけてくださり感謝しています。理化学研究所川合表面科学研究室の皆様にもお世話になりました。本当にありがとうございました。