

研究課題別評価書

1. 研究課題名

非弾性光電子分光による表面・界面振動解析

2. 氏名

荒船 竜一

3. 研究のねらい

超高真空中でよくキャラクタライズされた固体表面、およびその表面に吸着された分子が示す物理・化学現象の基礎的理解は、触媒、結晶成長機構の解明などの応用面でも非常に重要である。表面研究において振動状態に関する情報は電子状態と同様に重要であるが、現在いくつかの表面感度を持つ振動分光法が存在するにもかかわらず十分に整備されてはいない。例えば低い振動エネルギー・モードの緩和過程を直接測定できる手法、ヘテロ界面における振動分析などに適用可能な表面分光法はない。この背景の基、本研究では光電子放出過程における電子と振動素励起の非弾性相互作用に着目した。この相互作用のメカニズムはほとんど解明されていないが、エネルギー的にも空間的にも従来アクセスできなかった領域に振動分光を適用できる可能性を持っている。本研究の目的は非弾性光電子放出過程の詳細なメカニズムを解明し、レーザー励起による非弾性光電子分光を新規な表面・界面分析ツールとして完成させることである。

4. 研究成果

本研究プロジェクトの基礎となる着想を説明するために分子吸着した金属表面からの光電子放出過程を考える(図 1)試料表面のフェルミ・レベル近傍において電子状態に特徴的な構造がなければ期待されるスペクトル形状はフェルミ・ディラック分布となる。ここで放出される光電子が吸着分子の振動(振動数 ν_{vib})を励起すると光電子は運動エネルギーを $h\nu_{\text{vib}}$ 失うことになる(図中の青矢印のパス)。この非弾性光電子放出過程は結果として、弾性的に放出された光電子スペクトルのレプリカがフェルミ・レベルの下 $h\nu_{\text{vib}}$ に形成させることになる。観測されるスペクトルは弾性、非弾性成分の和であるから、フェルミ・レベルの下 $h\nu_{\text{vib}}$ の位置にステップが現れると予想できる。我々はこの着想を基にレーザーを励起源とした

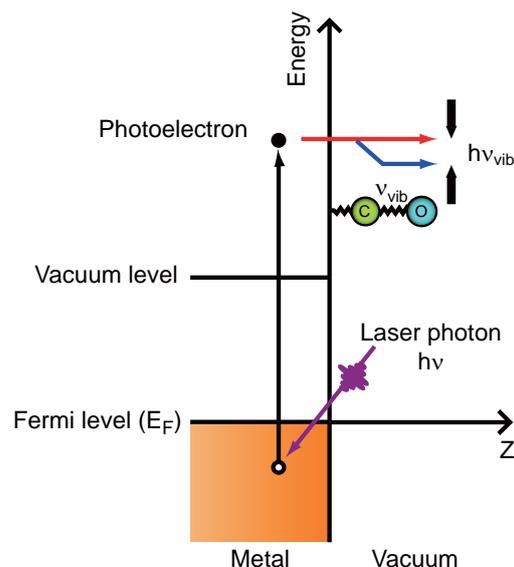


図 1: 非弾性光電子放出過程のエネルギー・ダイアグラム。

光電子分光をCu(001)-c(2x2)Oに対して行ったところ実際にこのようなステップ構造を見いだした[1,2]。この実験結果は光電子放出現象に振動励起過程が含まれているということを明確に示すものではあるもののその励起機構の詳細は全くといってよい程わかっていなかった。レーザー励起光電子放出過程における振動励起を新奇表面振動分光法として利用・確立するためにはその振動励起機構の解明が不可欠である。本プロジェクトではこの励起機構の詳細な描像を得ることを最大の目的として研究をすすめてきた。以下に主要な成果を示す。

(I) 振動励起非弾性相互作用における「選択律」

図 2 に清浄および酸素吸着した Cu(001)、Cu(110)表面のレーザー励起光電子スペクトルを示す。これらの表面においてフェルミ・レベル近傍の電子状態に本質的な差はない。実際 He 光源やシンクロトロン放射光を用いた通常的光電子分光では、フェルミ・レベル近傍のスペクトル形状に顕著な違いは見られない。しかしながら、光源として低エネルギーのレーザー光を用いた場合、スペクトル形状は表面によって大きく異なる。酸素吸着の有無に関わらず Cu(110)表面にステップ構造が同じエネルギー位置に現われる。この結果はこの 14.7 meV のステップ構造が Cu のフォノンに由来するものであり、かつ表面局在フォノンではなく、バルク・フォノン由来であることを意味している。このステップ構造に加え酸素吸着 Cu(001)のスペクトルに現われるステップの帰属を Cu の電子バンド、フォノン・バンドを基に解析することによって行なった。これらのステップの帰属に伴い以下の 2 つの「表面振動励起選択律」を見いだした。1)励起されるフォノンの波数ベクトルは光励起された電子のそれと一致する。2)励起される振動モードの分極は表面に対して平行である。

これらの「選択律」は IRAS で見られる選択律に比べ厳密なものではない(例外がある)。また、理論的な裏付けが今後必要になるなど課題は多い。しかしこの分光法の特有のものであり、分光分析手法としてみたときに興味深い結果である[3]。

(II) (振動脱励起)エネルギー利得過程の観測:非

弾性光電子放出に関する新モデルの提案

酸素吸着 Cu(001)表面を試料としてスペクトル

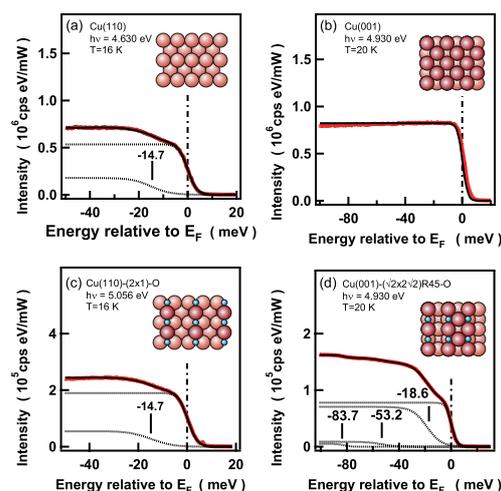


図 2: 酸素吸着および清浄な Cu(110)[(a) および(c)]および Cu(001)[(b)および(d)]のレーザー光電子スペクトル。振動エネルギーに対応するステップの位置を縦線で示した。それぞれの表面構造もあわせて示す。

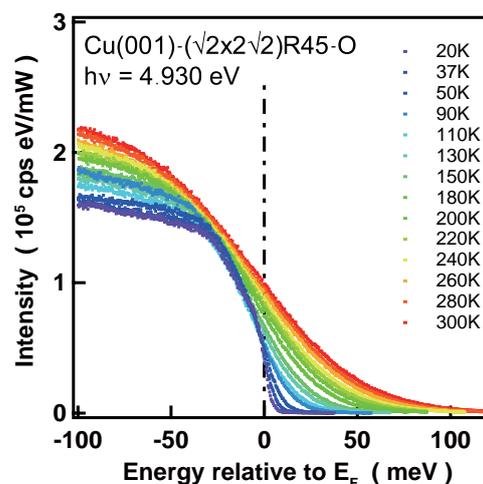


図 3: Cu(001)-($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45O のレーザー励起光電子スペクトルの試料温度依存性

の温度依存性を測定すると興味深い結果が得られた(図 3)。温度上昇に伴ってフェルミ・レベルにおける光電子強度が増大していることがわかる。この強度増大は清浄Cu(001)スペクトルでは見られなかったため、この強度増大もまた、光電子とフォノンの非弾性相互作用の観点から説明されるべきものである。振動エネルギーの大きさが熱エネルギー kT と同程度の場合、フォノン励起によるエネルギー損失だけでなく、フォノン脱励起に由来するエネルギー利得過程を考慮しなければならない。よく知られているように、フォノン励起確率とフォノン脱励起確率の比は $\exp(-h\nu_{\text{vib}}/kT)$ で表される。この関係を考慮に入れてスペクトルの温度依存性を解析すると、この光電子強度の温度に依存した増大は、エネルギー利得成分の温度に伴う増大によって説明できる。

光電子放出過程におけるフォノン脱励起を実験的に示したのは本研究が初めてであり、低エネルギー励起光電子スペクトルの温度依存性を解析する際にフォノン脱励起過程を考慮することの重要性を指摘する結果である。しかしながら、この結果それ自身はフォノンとの非弾性相互作用ということから当然予想される事柄にすぎない。議論されるべき結果はエネルギー利得成分が検出されたということではなく、エネルギー利得過程があるにもかかわらず、弾性放出強度が温度によって変化していないということにある。これを説明するために、非弾性光電子放出のための新しいモデルー光電子放出過程において、表面ポテンシャルを乗り越えて放出される電子数がフォノン励起の存在によって増加するというモデルーを提案した。

(III)振動励起過程の同定

光電子放出過程におけるフォノン励起機構を同定するために、励起光エネルギー依存性を測定した(図 4(a))。非弾性成分の強度が励起光のエネルギーに対して強く依存することがわかる(図 4(b))。この結果は励起光のエネルギーに対して非弾性散乱断面積が減少していくことを示している。電子のフォノン励起による非弾性散乱メカニズムは 1)双極子散乱 2)衝突散乱 3)共鳴散乱の3つにカテゴライズされるが、本実験結果を解析することによって、このフォノン励起機構が主として 3)共鳴散乱に由来したものであることを明らかにした。

上述したフォノン励起によって電流(=放出光電子数)が増大するという描像や、共鳴散乱が主たる機構であるという点において、非弾性光電子放出過程と非弾性トンネル過程に類似点があることがわかる。非弾性トンネル過程の理論研究は近年急速に発達してきており、それを基にした非弾性光電子放出の理論が構築できると考えている。

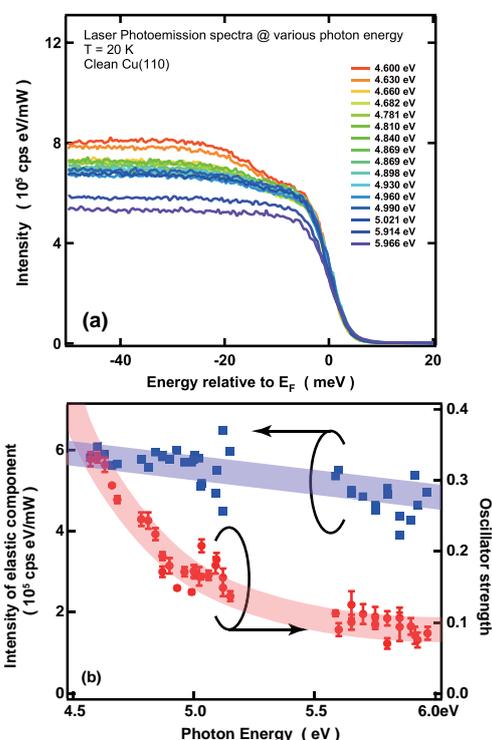


図 4: (a) Cu(110)のレーザー励起光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性 (b) 弾性、非弾性成分強度の励起光依存性

参考文献:

- [1] R. Arafune *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 207601 (2005).
- [2] R. Arafune *et al.*, Surf. Sci. **600**, 3536 (2006).
- [3] R. Arafune *et al.*, Phys. Rev.B **80**, 073407 (2009).

5. 自己評価

3年間の系統的な実験を続けることによって、さきがけ提案当初では手がかりすら得られていなかった非弾性光電子放出過程の機構について、そのシナリオまで提案できたことは評価している。この成果によって非弾性光電子分光が新規表面分光法として原理的には活用可能な手法であることを確立できたと思っている。しかしその一方で当初予定していた時間分解能をデモンストレートする実験等、完遂できなかった項目があることは忸怩たる思いがある。主な原因は超高真空システムの建設中に多数のトラブルに見まわれたこと、レーザー装置の故障等により装置修理に多大な時間がとられてしまったことがある。ひとりでこのような装置の建設を行いそれと平行して、実験・解析を行うスケジュールには少し無理があったのかもしれない。システムそのものの建設は成功したので今後、提案していた内容も含め、さきがけ研究中に着想を得たアイデア等の実現などの研究を発展していきたいと考えている。

6. 研究総括の見解

光電子の非弾性放出現象を利用し表面・界面の振動情報を計測する手法の開発である。表面吸着系に対しレーザー光電子分光を適用し光電子と表面振動素励起(フォノン、吸着種の分子振動など)との非弾性相互作用を観測し、その作用機構を解明し、新奇表面振動分光法を確立することを目指した。主たる成果は次の3点である。

1. 清浄および酸素吸着した Cu(001)、Cu(110)表面のレーザー励起光電子スペクトルを測定した結果から、2つの表面振動励起選択律を提案した。
2. スペクトルの温度依存性の測定結果から、表面ポテンシャルを乗り越えて放出される電子数がフォノン励起の存在によって増加するという非弾性光電子放出の新しいモデルを提案した。
3. スペクトルの励起光エネルギー依存性を測定した結果より、光電子放出過程におけるフォノン励起機構が主として共鳴散乱に由来したものであることを明らかとした。

非弾性光電子放出のメカニズムの解明に取り組み、新しい表面振動分光法の理論的基礎を確立した努力は高く評価できる。

これらの成果は3篇の原著論文にまとめられ、3件の招待講演で発表された。また、平成20年度日本表面科学会第20回論文賞を受賞している。

本法は将来のプラズモニクスの発達に極めて重要であり、表面系研究への波及効果は極めて大きい。今回は、表面吸着系や界面の動的理解に関して本法の有効性を示す応用例の提示には至っていないが、材料を含めた詳細な検討が必要な段階であり、結論を急ぐ必要はない。インパクトのあるターゲットを探しつつ、この方法をさらにしっかり確立する努力を続けていただきたい。

7. 研究成果リスト

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

(1) 論文(原著論文)発表

論文(国際)

- R. Arafune, M. Q. Yamamoto, N. Takagi, and M. Kawai, "Mechanism of vibrational excitation in inelastic photoemission from solid surfaces", *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 073407.

論文(国内)

- 荒船竜一、林慶、高木紀明、川合真紀、上原洋一、潮田資勝、"レーザー光電子スペクトル中に表われる振動励起非弾性構造"、*表面科学* **2007**、28、378.

(2) 受賞

- 2008年11月 日本表面科学会 第20回論文賞、*表面科学* 28(7), 378 (2007) 「レーザー光電子スペクトル中に表われる振動励起非弾性構造」

(3) 学会発表

口頭発表(国際計4件)

- M. Yamamoto, R. Arafune, N. Takagi, and Maki Kawai, Phonon Excitation by Inelastic Scattering of Photoelectron on Cu(110) and Ag(110), 26th European Conference on Surface Science, Parma, Auditorium Paganini e Centro Congressi di Parma, September 1, **2009**.
- R. Arafune, M. Yamamoto, N. Takagi, Yoichi Uehara, S. Ushioda, and M. Kawai, Energy gain process in laser photoemission through excitation of surface vibrations, The 6th Conference on Ultrafast Surface Dynamics, Kloster Banz, July 21, **2008**.
- R. Arafune, K. Hayashi, N. Takagi, M. Kawai, Y. Uehara, S. Ushioda, Inelastic interaction between photoelectrons and surface vibrations, XII International Conference on Vibrations at Surfaces Erice, July 25, **2007**.
- R. Arafune, K. Hayashi, N. Takagi, M. Kawai, Y. Uehara, S. Ushioda, Inelastic photoemission spectra of oxygen covered Cu(001) surfaces excited by laser photon, The 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Berlin, Berlin, Konzerthaus at Gendarmenmarkt, August 3, **2007**.

ポスター発表(国際)

- R. Arafune, M. Yamamoto, N. Takagi, Y. Uehara, S. Ushioda, and M. Kawai, Inelastic component from surface vibrational excitation in laser photoemission, The 25th European Conference on Surface Science Liverpool, The University of Liverpool, July 29, **2008**.

(4) 招待講演

招待講演(国内)

- 荒船竜一, 林 慶, 高木紀明, 川合眞紀, 上原洋一, 潮田資勝、レーザー光電子スペクトル中に現れる振動励起非弾性構造、第 28 回表面科学学術講演会, 早稲田大学, 11 月 15 日, **2008**.
- 荒船竜一、表面振動励起非弾性光電子放出、日本物理学会 第 62 回年次大会, 北海道大学, 9 月 21 日, **2007**.
- 荒船竜一、レーザー光電子分光における非弾性過程の観測、第 48 回真空に関する連合会, 学習院大学, 11 月 15 日, **2007**