

2 光子光電子分光法

宗 像 利 明

理化学研究所 351-01 埼玉県和光市広沢 2-1

(1994年4月15日受理)

Two-Photon Photoelectron Spectroscopy

Toshiaki MUNAKATA

The Institute of Physical and Chemical Research
2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-01

(Received April 15, 1994)

2光子光電子分光法は、レーザー光照射で表面の励起状態を生成し、さらにもう一つの光で励起状態からの光電子放出を観測する方法である。この方法では、価電子励起状態の分光測定を目的とするが、特に、表面に局在した単位が選択的に観測されることが特徴である。また、光源にはパルスレーザー光を使用するので、励起単位の緩和過程を実時間で測定することも可能である。ここでは、代表的な測定例を紹介するとともに、吸着分子の励起状態について報告する。

1. 序

光電子分光法は、表面の電子状態を調べるのに有効な手法であり、占有単位に関しては膨大な研究の蓄積がある。これに対し、非占有単位の研究は未開拓な部分が多い。ここでの主題である2光子光電子分光法は、固体表面の非占有単位を観測するための手法である。この分光法では、一つ目の光子で電子を非占有単位に励起し、もう一つの光子で励起単位からの光電子放出を誘起する。光子エネルギーと光電子のエネルギーから基底状態と励起状態のエネルギーを知ることができる。このような2段階での励起・イオン化を起こさせるには、放電管などの光では強度が不十分であり、パルスレーザー光が光源として用いられる。レーザーを用いて多段階励起することは、発想としては単純であり、事実、気相分子の励起状態の研究法としては一般的である。しかし、表面では中間状態での緩和が気相に比べて速いことや、光強度を大きくすると表面の損傷が起こるなどのために、これまで研究例は少ない。

非占有単位を観測する方法としては、逆光電子分光法や、X線吸収端分光などが知られている。それぞれ有効な測定法であるが、測定の原理により、得られる情報に

差異がある。逆光電子分光法では、表面に電子を1個加えた状態を検出し、X線吸収端に現れる励起状態は、内殻単位に空孔のある状態である。これに対して2光子光電子分光法では、中性の価電子励起状態が測定される。ひとくちに非占有単位を観測するとはいっても、これらの状態間の差異は、無視できないものである。特に、吸着分子のように電子分布が空間的に狭い範囲に片寄っている系では電子間の反発の影響が大きいので電子の付加や空孔の有無によるエネルギーの変動が大きい。また、表面の鏡像ポテンシャルの影響にも差異がある。

2光子光電子分光法の利点として、逆光電子分光法に比べて高いエネルギー分解能が実現できること、励起光の偏光特性から関与する状態の対称性を知ることができるなどがあげられる。さらに大きな利点は、超短パルスレーザーを用いることで、励起状態の動的過程を観測できることである。ここでは、代表的な例を挙げながら、2光子光電子分光法の特徴を紹介する。

2. 緩和と光電子放出

2光子光電子分光では、光励起された単位からの光電子放出を測定するが、緩和が非常に速いことに注意が必要である。特に、電子緩和の寿命に比べて時間幅の広い

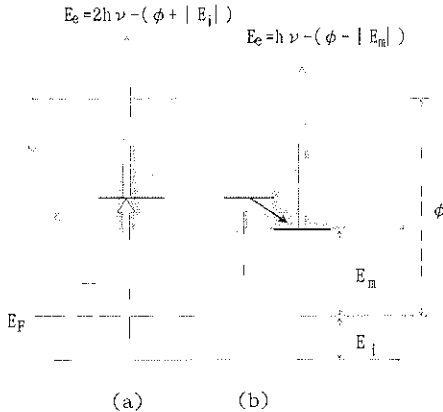


図1 2光子光電子放出の模式図
斜線は幅の広い励起準位を示す

レーザー光を光源とした場合には光電子放出が緩和のどの段階で起こったかを知る必要がある。簡単のために、励起と光電子放出とに同一の波長の光を用いる場合を例として示す。励起と光電子放出には2通りの過程が考えられる¹⁾。まず、図1(a)に示すように、始状態のエネルギー幅が励起状態に比べて狭く、かつ、励起状態でのエネルギー緩和が無視できる場合には、光電子の運動エネルギー E_e は、つぎようになる。

$$E_e = 2h\nu - (\phi + |E_i|) \quad (1)$$

$h\nu$ は光子エネルギー、 ϕ は仕事関数、 $E_i (< 0)$ はフェルミ準位から測った始状態の結合エネルギーである。図1(b)には、中間状態での緩和により特定の励起状態が生成し、そこから光電子放出が起こる場合を示した。この場合には、光電子のエネルギーは、

$$E_e = h\nu - (\phi - |E_m|) \quad (2)$$

となる。 $E_m (> 0)$ は励起状態のエネルギーである。横軸に光子エネルギーを取り、縦軸に光電子のエネルギーをプロットすると、測定点は、(a)の過程なら傾き2の直線に乗り、(b)の過程なら、傾き1の直線に乗ることになる。(1)、(2)式により、(a)の過程からは始状態、(b)の過程からは励起状態のエネルギーが得られる。二つの直線の交点では、

$$h\nu_{\text{resonance}} = E_m - E_i \quad (3)$$

となり、この波長で励起状態への共鳴励起が起こる。光電子放出強度は、この共鳴波長で極大となる。ただし、(1)、(2)式の E_i 、 E_m では、通常的光電子分光の場合と同様に、光電放出後に残された正イオンの緩和エネルギー²⁾が含まれている。一方、強度の極大で与えられる共鳴エネルギーには正イオンを作る過程は含まれていないので、中性励起準位のエネルギーをより忠実に反映している。

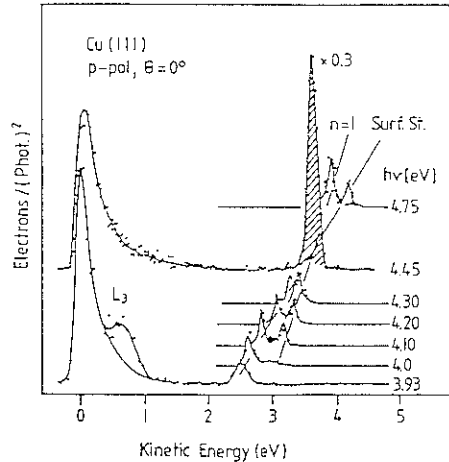


図2 Cu(111)面の2光子光電子スペクトル³⁾
Surf. St.の線上のピークが図1(a)、 $n=1$ の線上のピークが図1(b)の過程による光電子放出を示す

3. 金属表面の鏡像準位

2光子光電子分光法の有効性が最もよく発揮されたのが金属表面の鏡像準位の観測である。金属表面には、クーロンの鏡像ポテンシャルに束縛されたりュードベリ様の励起準位がある。Steinmannらは、エキシマーレーザー励起色素レーザーの倍波を光源として、種々の金属の鏡像準位の結合エネルギーを求めた^{1,3)}。図2にCu(111)面の2光子光電子スペクトルを示す。前述の(a)、(b)二つの過程による光電子が、明瞭に分離して観測されている。光電子のエネルギー分解能は、20~50 meV程度であり、一般的な逆光電子分光の分解能よりも一けた程度高い。種々の金属について鏡像準位を測定した結果、真空準位から測った結合エネルギーは金属の種類によらずほぼ一定であった。これは、鏡像準位がリュードベリ的であることを示すものである。図1(b)の過程での光電子の角度分布の測定から、分散関係も調べられている。面内での電子の有効質量が自由電子の0.9~1.3倍である。有効質量が1に近いことも鏡像準位では電子が2次元の自由電子に近い振舞いをしていることを示している。

さらに、鏡像準位の寿命も実時間で測られている⁴⁾。超短パルスレーザー光(パルス幅50 fs)を光源として、励起光と光電子放出光(検出光)の照射の時間をずらして光電子強度の変化を測れば、鏡像準位の緩和の速度を知ることができる。Ag(001)面の主量子数 $n=1, 2$ の準位の寿命は、それぞれ25, 180 fsであった。この寿命は2光子光電子スペクトルの線幅の測定結果ともほぼ一致している⁵⁾。

吸着に伴う鏡像準位の変化も調べられている。吸着により、鏡像準位は、観測されなくなることが多いが、吸着種によっては興味深い現象が見られる。Ag(111) 面に Xe を吸着させると真空準位から測った結合エネルギーはほとんど変化せず、線幅はむしろ狭くなる⁹⁾。また、面内での電子の有効質量は、自由電子の質量とほとんど一致するようになる ($m^*/m_e = 1.00 \pm 0.05$)。これらの現象は、鏡像面が金属面から離れ、Xe の外側まで移動し、鏡像準位の波動関数と金属の波動関数との重なりが少なくなったためと理解される。

4. 半導体表面の励起準位

半導体表面の励起準位の寿命は金属表面の場合よりも長いことが多く、励起の動的過程を実時間で追跡する試みもいくつか行われている⁷⁻⁹⁾。短パルスのレーザー光を用いて励起光と検出光の遅延時間を変えながら光電子を検出する場合には 2 章で示した二つの過程を区別する必要はなくなる。また、検出光に仕事関数よりも十分エネルギーの大きな光を用いれば、占有準位の 1 光子光電子スペクトルの高エネルギー側に励起準位由来の信号が現れるので、占有準位と励起準位のエネルギー差が精度良く求まる。

図 3 に Ge(111) での測定例を示す⁹⁾。励起光により占有 π バンドから伝導帯の $\bar{\Gamma}$ 点 (波数ベクトルの面平行成分 $k_{\parallel} = 0$) 付近に励起された電子は、散乱を受けて、元来非占有であった π^* バンドの k の大きいところに緩和する。まず、光照射により、占有準位である π バンドからの光電子放出が減少し、高エネルギー側に励起準位である π^* バンドからの光電子放出が観測される。図 3 の光電子スペクトルは π^* バンドの最低エネルギー状態からの光電子強度が最大になる角度で測定されている。 π^* バンドの最低エネルギー状態の占有率が 5 ps まで増

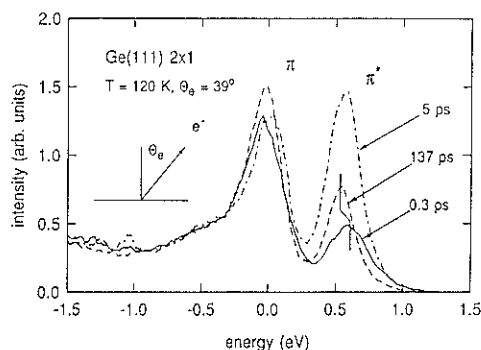


図 3 Ge(111) 面の時間分解 2 光子光電子スペクトル⁹⁾

検出光の遅延時間を右側に示す。光励起後の π^* バンドの成長と減衰が観測されている

大し、その後、基底状態に緩和していく様子が現れている。緩和に伴い、ピーク位置も低エネルギー側に移動している。これは、電子励起状態の動的挙動をとらえた典型的な例である。

以上 3, 4 章に挙げた例で注目すべきことは、金属では鏡像準位が、半導体では非占有表面準位が選択的に観測されていることである。励起準位の寿命が短いと、光電子放出を起こす前に緩和してしまう。結果として、2 光子光電子分光では、寿命の長い準位が効率的に検出される。固体内部の非占有準位による信号がほとんど現れず、表面に局在した準位が強く観測されるのは、このためである。

5. 吸着分子の励起準位

5.1 分子吸着表面の 2 光子光電子分光

以上のように清浄表面の励起準位については測定例は多くないものの美しい結果が得られている。これに対して、表面に吸着した分子の励起準位を測定した例は非常に少ない。表面での光化学反応や、光脱離においては吸着種の励起準位や負イオン状態が重要な役割を果たすと考えられている¹⁰⁾ので、吸着分子の励起準位の測定は重要である。前述のように、2 光子光電子放出の効率、励起準位の寿命に強く依存する。吸着分子の励起準位は清浄表面の場合よりも幅が広く、寿命も短い。寿命は数から数十 fs といわれている。寿命が短いために励起準位からの光電子放出の効率は低い。また、強い光を照射すると、脱離や表面反応を誘起する可能性があることも測定を難しくする。これらの問題解決のためのわれわれの試みをつぎに紹介する。

図 4 に、われわれの 2 光子光電子分光装置図を示す^{11,12)}。光源には YAG レーザーの周波数倍倍で発生させた真空紫外光と色素レーザー光の 2 系統を用いている。パルス幅は、いずれも 5 ns であり、繰返しは 10 Hz である。真空紫外光は 1 光子での光電子分光に用い、2 光子光電子分光は、色素レーザー光の倍波の 1 色で行っている。光の強度は、真空紫外光が 10^{-12} J/pulse、色素レーザー光の倍波が 30 μ J/pulse 程度である。この程度の光では、試料の加熱は無視できる。

光電子の検出には、飛行時間型エネルギー分析器と、静電型エネルギー分析器の 2 種を備えている。吸着分子からの 2 光子光電子放出効率は、金属の鏡像準位の場合よりも小さい。また、2 章で示した二つの過程を区別するためにはレーザーの波長を変えながら多数の光電子スペクトルを測る必要がある。このため、電子分光器が高感度であることが重要である。この飛行時間型エネルギー分析器では静電レンズを用いて光電子の検出効率の向

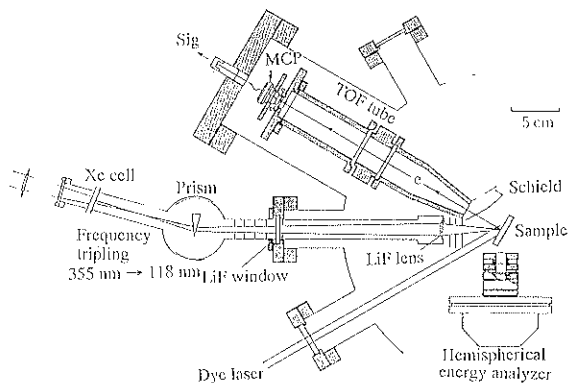


図4 著者の2光子光電子分光装置¹²⁾

上を図っている。その結果、半球型に比べて測定時間を1/1000程度に短縮できた。

5.2 NO吸着 Cu(111) 面

この装置を用いて、Cu(111)面に吸着したNOの2光子光電子分光を行った。図5に種々の波長で測定した2光子光電子スペクトルを示す¹³⁾。試料は、130 Kの基板にNOを0.3 L導入したものである。スペクトル上には、Sで示した比較的幅の狭いピークとNで示した幅の広いピークが現れている。Sの構造は、Cu(111)面の占有表面単位からの2光子光電子放出によるものである。NO導入前の清浄表面では、表面単位からの信号は図5のものより50~100倍強度が大きい。NO導入により、表面単位の構造Sの強度が小さくなるとともに、低エネルギー側にNで示した構造が現れてくる。NOを吸着させた試料を常温に戻すと、Nの構造は消え、清浄表面のものと同じ2光子光電子スペクトルが得られる。こ

のことから、NOは、分子状に吸着しており、Nの構造は吸着NOに由来するものと考えられる。

図5のNO由来の構造を見ると、ピークの位置が光子エネルギーとともに高エネルギー側に移動している。もう一つの特徴は、4.12 eV以下の光でのスペクトルでは丸印で示したエネルギーよりも低エネルギー側には光電子が観測されないことである。ピーク位置と低エネルギーのカットオフを光子エネルギーに対してプロットすると、ピーク位置は、傾き2の直線に乗り、低エネルギーカットオフは傾き1の直線に乗る。2章での考察から、ピーク位置は、中間状態での緩和のない2光子光電子放出で決まっていると理解される。(1)式から、始状態のエネルギーが、フェルミ単位の2.3 eV下であることがわかる。ピーク位置よりも低エネルギーの電子は、中間状態での緩和を経た後、光電子放出したものである。カットオフは、励起単位の底を示しており、その位

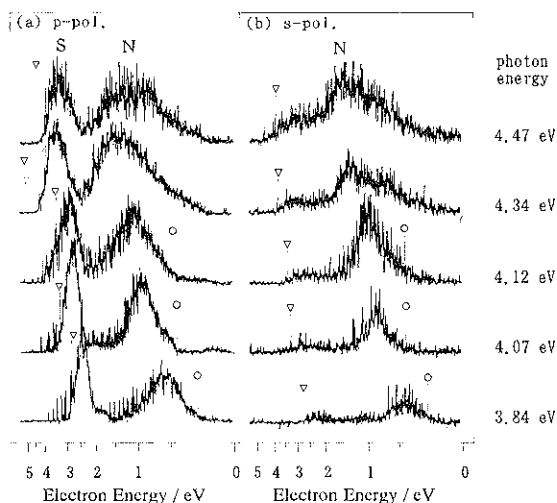


図5 NO吸着 Cu(111)面の2光子光電子スペクトル¹³⁾
照射光の偏光は、(a)がp偏光で(b)がs偏光

置は、(2)式よりフェルミ準位よりも 1.3eV 上である。

1光子での光電子分光によると、吸着 NO の基底状態は、フェルミ準位の $2\sim 3\text{eV}$ 下であり、ここで得られた始状態のエネルギー 2.3eV と対応している。吸着種の基底状態を求める点では、原理的には1光子の光電子分光と2光子光電子分光は同じである。しかし、吸着種由来の構造が、1光子光電子分光では、基板の大きな信号の上の小さな肩としてしか観測されないのに対して、2光子光電子分光では、基板内部からの寄与が小さいので、吸着種由来の構造が独立したピークとして観測される。実際、図5の2光子光電子スペクトルと同時に真空紫外光による1光子の光電子スペクトルも測っているが、NO由来の構造を見出すのは困難であった。このように、表面に対する選択性が高いことは2光子電子分光法の大きな利点である。

吸着 NO の励起単位については電子エネルギー損失分光が行われているが、ここでの結果に対応する単位は観測されていない¹⁴⁾。逆光電子分光によると、金属に吸着した NO の最低非占有単位はフェルミ準位の $1.6\sim 1.8\text{eV}$ 上である。この値は、ここで求めた励起単位のエネルギー 1.3eV よりも少し大きい。逆光電子分光で観測するのは吸着種の負イオン状態であり、一方、ここで求めた励起単位は、中性状態である。負イオンでは、分子内での電子反発の分だけ中性励起単位よりも不安定化する。逆光電子分光との差異には、このことが原因している可能性が考えられる。

Cu(111) に吸着した NO については、可視から紫外域での光脱離の報告がある¹⁵⁾。それによると、 3.5eV よりも高エネルギーの光での脱離過程では、吸着種の電子励起が主要な脱離機構であるとされている。電子励起による光脱離のしきい値 3.5eV は、ここで求められた NO の基底状態と励起状態のエネルギー差 3.6eV とよく一致している。そこで、光脱離の励起状態と、ここで観測されたものが同じであるとも考えられる。しかし、われわれの測定では、光照射による表面状態の変化は観測されなかった。光脱離との関連についてはもう少し検討が必要である。

図5では、入射光の偏光がp偏光の場合とs偏光の場合の両方を示した。s偏光では、p偏光の場合に比べ、光電子強度が $1/3$ 程度になる。s偏光で銅の表面単位由来の構造が現れないことは選択則に合致している。NO由来の構造の強度の偏光依存性は、関与する遷移双極子が表面垂直方向から大きく傾いていることに対応する。励起光と検出光を分けた2色の実験を行えば、偏光特性から、遷移双極子の方向なり、分子の配向なりを定量的に求めることも可能になる。

6. 今後の展開

図5は吸着分子の2光子電子分光の最初の例である。その後、表面の状態やレーザー強度についてより慎重に検討して再測定を行ったところ、図6に示すように、より構造の明確な2光子光電子スペクトルが得られた。特に、NO由来の構造がA、B二つに分離して観測された。光電子強度やピーク位置の波長依存性から、Aの構造は、励起状態への共鳴を示すことが明らかになった。また、Bの構造は、基板内部での光励起に関連した状態である。おそらく、伝導体の電子によりNOの負イオン状態が生成し、そこからの光電子放出を示すものである。このようにして、吸着種の基底状態、中性励起状態、負イオン状態それぞれのエネルギーが明らかになってきた。さらに、線幅から、各状態の寿命を推定することも可能である。波長範囲を広げること、電子分光の分解能をあげることなどで、さらに詳細な情報が得られるようになると期待している。特に、短パルスのレーザーを用いれば、光電子放出効率が飛躍的に向上すると考えられる。

光源がレーザーであることで、もう一つの発展の方向が考えられる。レーザーは、容易に波長程度の微小スポットに集光することができる。この性質を利用すると、顕微光電子分光が可能になる。まず、図4に示した真空紫外光を試料面上に集光することで、1光子での光電子分光顕微鏡が実現できる¹¹⁾。まったく同様に、紫外光を集光することで2光子光電子分光の顕微鏡が可能である¹²⁾。空間分解能は、回折限界で決まっており、集光レンズの開口数を大きくすれば、サブミクロンの分解能が

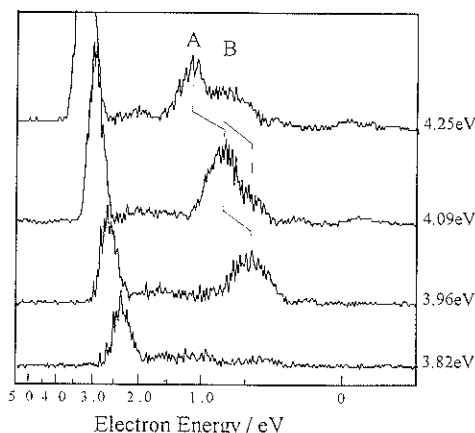


図6 NO吸着 Cu(111)面の2光子光電子スペクトル

図5よりも構造が明らかになった。右端の数字は光子エネルギー

得られる。この光電子顕微鏡の特徴は、飛行時間型エネルギー分析器が高感度であるので、試料を走査しながら全測定点の光電子スペクトルを記録できることである。このことは、場所による電子状態の差異をとらえるのに有効であり、また、顕微画像のコントラストの意味を理解するのに有効である。1光子での占有単位による画像と2光子での励起準位の表面画像とが系統的に異なるような現象があれば興味深いと考えている。

2光子光電子分光は、表面に局在した励起準位に対する選択性が高いことが特徴であり、反応に関与するエネルギー準位を測定するための有力な手法である。現在のところ、吸着分子については測定例は乏しいが、今後測定例を積み重ねることで表面分子の動的過程が明らかになるであろう。特に、近年、超短パルスレーザーの性能と安定性が著しく向上していることは2光子光電子分光の発展に寄与するところが大きい。超短パルスレーザーで吸着分子の励起状態の動的過程を追跡することは興味深い。光脱離などに対応させながら検討することで表面での化学反応の理解を深めることが可能になるものと期待している。

5, 6章に示した結果は、木下郁雄君（東理大理，三須研究室）と数人の卒業研究生（東理大理）の協力の下で得られたものである。ここで改めて感謝する。

文 献

- 1) K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess and W. Steinmann: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 300 (1985).
- 2) G. Ertl and J. Küppers: "Low Energy Electrons and Surface Chemistry" (VCH, Weinheim, 1985).
- 3) W. Steinmann: *Appl. Phys. A* **49**, 365 (1989).
- 4) R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Esley and T. W. Capehart: *Phys. Rev. B* **43**, 4688 (1991).
- 5) S. Schuppler, N. Fischer, Th. Fauster and W. Steinmann: *Phys. Rev. B* **46**, 13539 (1992).
- 6) W. R. Merry, R. E. Jordan, F. D. Padowitz and C. B. Harris: *Surf. Sci.* **295**, 393 (1993).
- 7) J. Bokor: *Science* **246**, 1130 (1989).
- 8) M. W. Rowe, H. Liu, G. P. Williams R. T. Williams: *Phys. Rev. B* **47**, 2048 (1993).
- 9) R. Haight and M. Baeumler: *Phys. Rev. B* **46**, 1543 (1992).
- 10) J. W. Gadzuk, L. J. Richter, S. A. Buntin, D. S. King and R. R. Cavanagh: *Surf. Sci.* **235**, 317 (1990).
- 11) T. Munakata, E. Ishikawa, I. Kinoshita and T. Kasuya: *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 2572 (1991).
- 12) T. Munakata and I. Kinoshita: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **68**, 731 (1994).
- 13) T. Munakata, K. Mase and I. Kinoshita: *Surf. Sci.* **286**, 73 (1993).
- 14) Ph. Avouris, N. J. DiNardo and J. E. Demuth: *J. Chem. Phys.* **80**, 491 (1984).
- 15) S. K. So, R. Franchy and W. Ho: *J. Chem. Phys.* **95**, 1385 (1991).