

高エネルギー・高波数分解能二光子光電子分光： 鏡像準位の純位相緩和測定[†]

中澤武夫^{1,*}・荒船竜一^{2,**}・森田和孝¹・高木紀明¹・川合眞紀¹

¹東京大学新領域創成科学科 ☎ 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

²物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 ☎ 305-0033 茨城県つくば市並木 1-1

(2013年4月9日受付；2013年5月2日掲載決定)

High Energy- and Momentum-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy : Pure Dephasing Rate Measurement on Image States

Takeo NAKAZAWA^{1,*}, Ryuichi ARAFUNE^{2,**}, Kazutaka MORITA¹, Noriaki TAKAGI¹ and Maki KAWAI¹

¹Department of Advanced Material Science, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwa-no-ha, Kashiwa, Chiba 277-8561

²International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Sciences, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0033

(Received April 9, 2013 ; Accepted May 2, 2013)

High energy-resolved ($\Delta E \sim 9.5$ meV) two-photon photoemission was used to study the electron dynamics of the image potential states on the clean Cu(001) surface. We constructed a system consisting of a picosecond Ti : sapphire laser system and a hemispherical analyzer equipped with a two-dimensional electron detector to achieve high energy resolution. The image states of Cu(001) were clearly resolved up to $n = 5$, and the energy positions of these states were determined up to $n = 7$. Linewidth analysis yielded pure dephasing rate for the lowest image states.

KEYWORDS : two-photon photoemission, linewidth analysis, image potential states

1. はじめに

表面における励起電子のダイナミクスは固体表面や界面における電子輸送や光化学反応を理解するうえで重要である¹⁾。鏡像準位は励起状態の電子のダイナミクスを研究するうえでのモデルケースとして様々な研究が行われている¹⁻⁶⁾。

励起電子の緩和過程は主に二つに分けられる⁷⁻⁹⁾。一つは弾性散乱、もう一つは非弾性散乱に由来するものである。非弾性散乱は、電子がエネルギーを失う散乱であり、具体的には電子が励起準位からバルク準位に落ちるような緩和過程である。そのため準位を占める電子数の減少を伴う。一般的に非弾性散乱は励起準位の電子の波

動関数とバルク準位の電子の波動関数の重なりによって左右される。鏡像状態に関しては高次の項になるほど電子の確率振幅は表面から遠くで高くなる。そのため、高次の項ほど電子寿命が長くなる傾向がある¹⁰⁾。一方弾性散乱はエネルギーは変化せず、位相や運動量が変化する過程である。弾性散乱の結果、波束のコヒーレンスが減少しスペクトル的には広がりが見られる。弾性散乱は主に電子がフォノンや欠陥によって散乱される過程である。励起電子のダイナミクスを正確に理解するためには、この両方の緩和過程について理解することが重要である。

2光子光電子分光 (Two-Photon Photoemission Spectroscopy : 2PPE) は励起準位の電子状態およびその動的過程を測定することのできる手法として知られている。2光子光電子分光において一つ目の光子が占有状態にある電子を非占有準位に励起し、二つ目の光子が非占有状態に励起された電子をもう一度励起し光電子放出させる。

[†] 第32回表面科学学術講演会 (2012年11月20日~22日)にて発表

* E-mail : 2191728439@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

** E-mail : ARAFUNE.Ryuichi@nims.go.jp

この2光子光電子放出過程は二次的非線形過程であり、励起源としてはエネルギー密度の高いフェムト秒レーザーを用いることが一般的である。しかし、フェムト秒レーザーを用いた2光子光電子分光では時間分解能に優れる一方でエネルギー分解能を犠牲にしている面がある。光電子分光のエネルギー分解能は電子エネルギー分析器と光源のエネルギー幅に分けられる。

$$\Delta E_{total} = \sqrt{(\Delta E_{analyzer})^2 + (\Delta E_{light})^2}$$

現在では電子エネルギー分析装置の性能が向上しており、エネルギー分解能が1 meV以下の測定も行われている¹¹⁾。一方、励起源である超短パルスは不確定性原理によりエネルギー的に広がった分布を持つ。具体的には40 fsのパルスは50 meVほどの幅を持っている²⁾。そのためエネルギー分解能を向上させるには励起源をエネルギー幅の狭いものに変える必要がある。エネルギー幅の狭いパルス、つまり時間幅の長いパルスを用いるとエネルギー分解能が上がる一方で励起効率が下がりS/N比が悪くなる恐れがある。そのトレードオフを考慮して本研究ではピコ秒パルスを用いた2光子光電子分光装置を立ち上げた。

先ほど述べたように、非弾性散乱は非占有準位を占める電子の占有数を変化させる。よってポンプ・プローブ法を組み合わせた2PPE (Time-resolved 2PPE) を用いて強度の時間変化を追うことによって緩和定数 (Decay rate) を測定できる。弾性散乱の寄与 (Pure dephasing rate) を測定する手法は主に二つある。一つはポンプ光とプローブ光の干渉を利用し、分極の時間変化から測定する手法である^{1,13)}。しかし、この手法はプローブ光とポンプ光に同一の偏光および周波数を必要とし、適用範囲に制限がある¹²⁾。もう一つの手法は Quantum Beat Spectroscopy である。Quantum Beat Spectroscopy はフェムト秒レーザーの広いスペクトル幅を利用し、複数の準位間の干渉を測定する^{7,8)}。しかしながら、Quantum Beat Spectroscopy はポンプ光によって複数の準位をコヒーレントに励起することが前提になっており、対象とする準位の近傍に準位がない場合や、未知試料に対して適用するのは困難である。Cu(001)の $n=1$ の鏡像状態は最も近い準位でも400 meV近く離れており²⁾、従来の Quantum Beat Spectroscopy では Pure dephasing rate を測定するのは非常に困難である。そこで本稿では Linewidth analysis によって Pure dephasing rate を測定した。フェムト秒パルスを励起源として用いる場合、エネルギー分解能が悪くなることに加え、パルスの形状がスペクトルに影響を与える¹²⁾。一方、励起源であるパルスの時間幅が緩和のタイムスケールより十分長い場合、スペクトル的に

観測されるピークの幅は次のように表される^{7,8)}。

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{decayrate} + 2 \Gamma_{Pure\ dephasing}$$

本稿では、ピコ秒2光子光電子分光による高エネルギー分解能を実証するとともに、スペクトル解析によってCu(001)の鏡像状態の Pure dephasing rate を計測した。

2. 実 験

装置の概要を Fig. 1 に示す。実験系は超高真空装置とレーザーを含む光学系からなる。超高真空チャンパーには半球型電子エネルギー分析器と2次元 CCD デテクターが取り付けられており、角度分解測定が可能になっている。波数分解能は 0.01 \AA^{-1} である。装置の圧力は 1.5×10^{-10} mbar 以下であった。励起源はパルス幅 2 ps、繰返し数 80 MHz のチタンサファイアレーザーの第三高調波をポンプ光として用い、基本波をプローブ光として用いた。ポンプ光のエネルギーは 4.711 eV、プローブ光のエネルギーは 1.507 eV に設定した。これはポンプ光のエネルギーを Cu(001) の仕事関数 (4.652 eV) と同程度にし、1光子過程によって放出される電子を減少させることによって空間電荷効果¹⁴⁾を抑えるためである。光は p-偏光で試料に対して 45° で入射させた。Fig. 1 にあるようにポンプ光とプローブ光は共線上に配置し、アクロマティックレンズ ($f=350 \text{ mm}$) で集光させた。スポットサイズは直径 $100 \mu\text{m}$ ほどであった。試料は加速電圧 600 V のアルゴンイオンスパッタリングと 740 K のアニーリングを数サイクル繰り返すことによって清浄化した。清浄化は 2PPE スペクトルのピークの幅によ

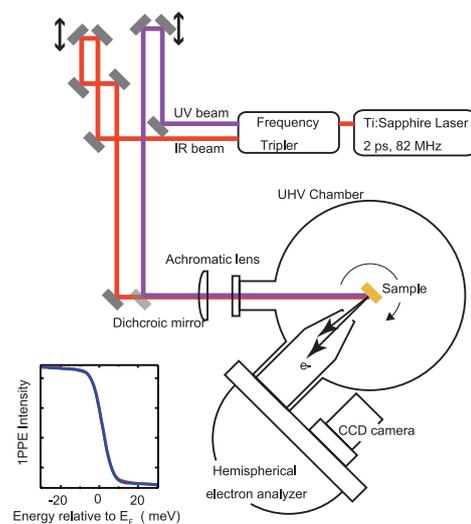


Fig. 1. (color online). Schematic image of experimental setup. Inset shows Fermi edge of Cu(001) at 8 K. From this spectrum, the energy resolution was determined to be 9.5 meV.

て判断した。サンプルは液体ヘリウムをマニピュレータ内に流すことによって7 Kまで冷却することができる。装置のエネルギー分解能は試料温度8 Kでの清浄Cu(001)の1PPEスペクトルのフェルミエッジを測定することで決定した (Fig. 1のインセット参照)。今回の装置全体のエネルギー分解能は9.5 meVであった。ナノ秒パルスやピコ秒パルスを用いた2光子光電子分光が行われていた例は過去にもあるが、電子エネルギー分析器の性能が悪く、今回ほどの分解能は得られていない^{15~18)}。

3. 結果・考察

3.1 純位相緩和測定

Fig. 2は清浄Cu(001)に対する放出角0°部分の2PPEスペクトルである。測定温度は室温であった。実線は実験値、破線は実験データをフィッティングした線である。実験データはエネルギー分解能によるブロードニングを含むことを考慮して、フィッティング関数としてVoigt関数を用いた。(実際のフィッティング処理においては擬Voigt関数¹⁹⁾を用いた。) Voigt関数のガウス関数部分はエネルギー分解能を仮定し、幅9.5 meVに固定して解析を行った。Fig. 2にあるようにIPSのn=1からn=4までのピークを分離して検出することができた。それぞれのVoigt関数のローレンツ関数部分の幅はn=1について23.7 meV, n=2については6 meV, n=3については3 meV, それ以降は1 meV以下であった。過去の時間分解測定⁵⁾によると、Cu(001)のdecay rateはn=1に対して40 fsである。ここから($\Delta E \cdot \Delta t \sim 658$ meV·fs)の関係を用いてスペクトル幅に換算すると16.5 meVとなる。この非弾性散乱による影響を $\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_{\text{decayrate}} + 2 \Gamma_{\text{dephasing}}$ から差し引くことによって、Dephasing rateを決定した。その結果、Cu(001)のIPSのn=1

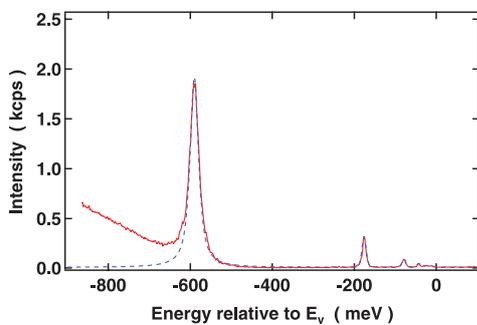


Fig. 2. (color online). 2PPE spectrum of Cu(001) in normal emission. Red curve is experimental data and blue broken one is the result of Voigt function fitting. Fitting curve consist of four peaks (n=1~4).

の状態の Dephasing rate は $3.6 \text{ meV} \pm 3 \text{ meV}$ であった。非弾性散乱は電子が欠陥やフォノンによって散乱される過程であり、清浄面では影響が非常に小さく、定量的な測定は難しい。実際に測定された例では、5 meV以下という程度で正確な値は測定されていない²⁾。この結果は高エネルギー分解測定 の優位性を示している。

3.2 高次の鏡像状態

レーザーのパワーを上げて高次の項についても詳細に測定したスペクトルを Fig. 3 (a) に示す。Fig. 3 (b) は Fig. 3 (a) のスペクトルのうち -150 meV から +50 meV の部分を拡大したものである。レーザーのパワーを上げることによる影響は、空間電荷効果が考えられる。n=1のIPSは Fig. 2 では幅が24 meVだったのに対し、Fig. 3 では30 meVとわずかにブロードニングしたが、エネルギー位置は変化しなかった。その他のピークも同様に幅は変化していてもピーク位置は変化しなかった。Fig. 3 (b) を見るとn=3からn=5までのピークを分離できている。さらにn=5のピークの肩にある構造はn=5よりもブロードである。高次の項ほど寿命が長いことを考慮

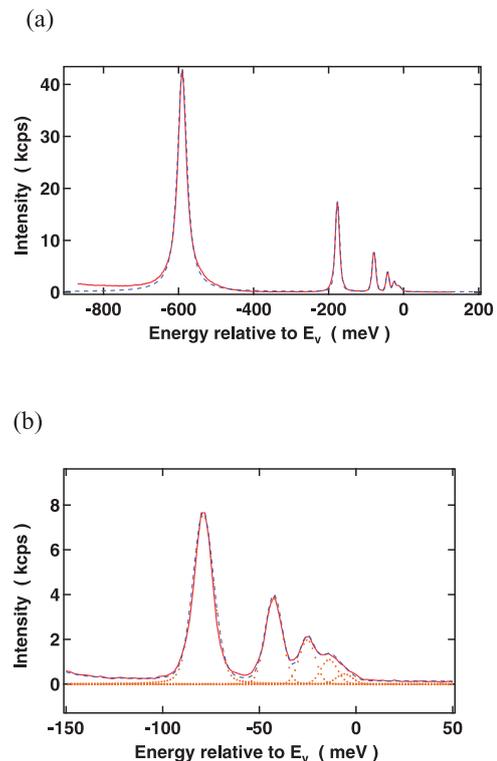
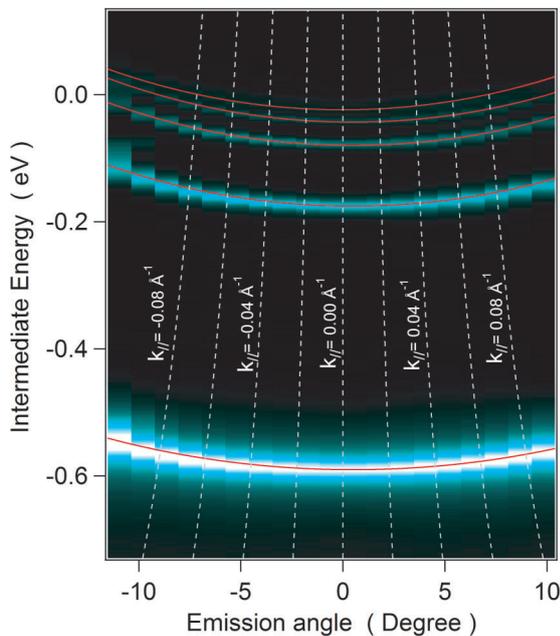


Fig. 3. (color online). (a) 2PPE spectrum of Cu(001) in normal emission with high power excitation. Red curve is experimental data. The blue curve is the Voigt function fitting data. (b) Magnified view of the energy range from -150 to 50 meV. The orange dotted lines are each component of Voigt function.

Table 1. Energy positions, linewidths for Lorentzian parts in Voigt functions, and effective masses.

n	E_n (meV)	width (meV)	(m_e^*/m_e)
1	-590.2 ± 2	23.7 ± 5	0.9 ± 0.1
2	-176.3 ± 2	6 ± 1	0.98 ± 0.1
3	-78.8 ± 2	3 ± 1	1.0 ± 0.1
4	-42.5 ± 2	< 1	1.0 ± 0.1
5	-25.2 ± 2	< 1	1.0 ± 0.1
6	-13.8 ± 2	< 1	—
7	-6.0 ± 2	< 1	—

**Fig. 4.** (color online). Angle-resolved 2PPE spectra of Cu(001). The vertical dotted lines indicate the same parallel momentum (k_{\parallel}) of the emitted electron. The red curves are fitting data of image states. From these fitting results, effective masses are determined.

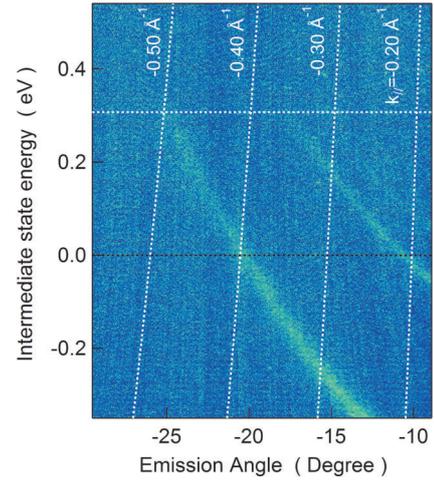
に入れつつこの構造を複数の Voigt 関数でフィットすると最低でも二つの Voigt 関数が必要であった。このことから、 $n=6$ と $n=7$ の IPS のエネルギー位置をフィッティングによって決定した。決定したエネルギー位置とピーク幅は **Table 1** に示す。

3.3 角度分解測定

角度分解測定の結果を **Fig. 4** に示す。IPS は表面平行方向に自由電子の分散関係を持つ。そのため分散関係は、

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e}$$

で表される。 k_{\parallel} は表面並行方向の波数、 E_n は $k_{\parallel} = 0$ のエネルギー位置、 m_e は電子の有効質量である。決定し

**Fig. 5.** (color online). Angle-resolved 2PPE spectra of Cu(001) at higher energy region. The vertical dotted lines indicate the same parallel momentum (k_{\parallel}) of the emitted electron. The horizontal white dotted line indicates the upper energy threshold determined by the photon energy. IPS of $n=1$ and $n=2$ clearly exceed the vacuum level.

た有効質量は **Table 1** に示す。高分解測定によってより高次の項まで分散関係を測定することができた。IPS は高次の状態ほどエネルギーが真空準位に近づき、電子の波動関数としてもより表面から離れたところに存在確率が高くなっていく²⁾。実際 **Table 1** にあるように高次の状態ほど有効質量比が 1 に近く、電子が自由電子的になっていく描像と矛盾しない。

3.4 真空準位より高いエネルギー領域

ピコ秒レーザーを用いる利点として、高いエネルギー分解能を持つという点に加え、空間電荷効果が抑えられるという点がある。2PPE では空間電荷効果を抑えるために仕事関数よりも低いエネルギーを持つ光によって励起するのが一般的である。光のエネルギーを仕事関数 4.65 eV よりも高くし、4.957 eV で測定した角度分解 2PPE スペクトルを **Fig. 5** に示す。このときサンプルを 20° 回すことによって放出角が大きい領域を測定した。入射角は 25° である。**Fig. 5** を見ると、 $n=1$ と $n=2$ の IPS が真空準位よりも 300 meV ほど高いエネルギーを持っている。真空準位よりも高いエネルギーを持った電子は通常放出される。しかし、IPS は高波数領域において真空準位より高いエネルギーを持ちうることで測定されている^{20,21)}。これは高波数では電子の持つ運動エネルギーは高いものの表面垂直方向のエネルギーは小さく、表面ポテンシャルを超えられないためである。ピコ秒 2PPE ではこのようなエネルギー領域でも大きなブロードニングを抑えた測定ができる。

4. ま と め

励起源として従来一般的に用いられているフェムト秒レーザーよりもエネルギーバンド幅の狭いピコ秒パルスを用いることによって高エネルギー分解能を有する2光子光電子分光を実現した。高いエネルギー分解能によって測定することによって従来決定することが困難だった純位相緩和定数を測定することができた。今後はこの装置を用いてこれまで2光子光電子分光を適用するのが難しいような系に対しても非占有準位の電子構造を測定し、適用範囲を広げていくことが期待される。

謝 辞

本研究は、JSPS 科研費基盤研究(C) (No. 24540332) の助成をうけた。

文 献

- 1) H. Petek and S. Ogawa : Prog. Surf. Sci. **56**, 239 (1997).
- 2) M. Weinelt : J. Phys. Condens. Matter **14**, R1099 (2002).
- 3) U. Höfer, I.L. Shumay, Ch. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer and Th. Fauster : Science **277**, 1480 (1997).
- 4) J. Güdde, M. Rohleder, T. Meier, S.W. Koch and U. Höfer : Science **318**, 1287 (2007).
- 5) I.L. Shumay, U. Höfer, Ch. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer and Th. Fauster : Phys. Rev. B **58**, 13974 (1998).
- 6) Th. Fauster, Ch. Reuß, I.L. Shumay and M. Weinelt : Chem. Phys. **251**, 111 (2000).
- 7) K. Boger, Th. Fauster and M. Weinelt : New J. Phys. **7**, 110 (2005).
- 8) Th. Fauster, M. Weinelt and U. Höfer : Prog. Surf. Sci. **82**, 224 (2007).
- 9) Ch. Reuß, I.L. Shumay, U. Thomann, M. Kutschera, M. Weinelt, Th. Fauster and U. Höfer : Phys. Rev. Lett. **82**, 153 (1999).
- 10) T. Klamroth, P. Saalfrank and U. Höfer : Phys. Rev. B **64**, 035420 (2001).
- 11) T. Kiss, T. Shimojima, K. Ishizaka, A. Chainani, T. Togashi, T. Kanai, X.-Y. Wang, C.-T. Chen, S. Watanabe and S. Shin : Rev. Sci. Instrum. **79**, 023106 (2008).
- 12) K. Boger, M. Roth, M. Weinelt, Th. Fauster and P.-G. Reinhard : Phys. Rev. B **65**, 075104 (2002).
- 13) H. Petek, H. Nagao and S. Ogawa : Phys. Rev. Lett. **83**, 832 (1999).
- 14) S. Passlack, S. Mathias, O. Andreyev, D. Mittnacht, M. Aeschlimann and M. Bauer : J. Appl. Phys. **100**, 024912 (2006).
- 15) T. Fauster and W. Steinmann : "in Electromagnetic Waves : Recent Developments in Research" ed. By P. Halevi (Elsevier, Amsterdam, 1994) vol. **2**, p. 1.
- 16) D.F. Padowitz, W.R. Merry, R.E. Jordan and C.B. Harris : Phys. Rev. Lett. **69**, 3583 (1992).
- 17) W.R. Merry, R.E. Jordan, D.F. Padowitz and C.B. Harris : Surf. Sci. **295**, 393 (1993).
- 18) T. Munakata, T. Sakashita, M. Tsukakoshi and J. Nakamura : Surf. Sci. **357**, 629 (1996).
- 19) P. Thompson, D.E. Cox and J.B. Hastings : J. Appl. Cryst. **20**, 79 (1987).
- 20) F. Bisio, M. Nývlt, J. Franta, H. Petek and J. Kirschner : Phys. Rev. Lett. **96**, 087601 (2006).
- 21) R. Yamamoto, T. Yamada, M. Taguchi, K. Miyakubo, H.S. Kato and T. Munakata : Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 9601 (2012).