

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：15K17488

研究課題名(和文) X線光電子分光理論による光電子伝播機構の解明

研究課題名(英文) Study of photoelectric propagation mechanism by X-ray photoelectron spectroscopy theory

研究代表者

二木 かおり (Niki, Kaori)

千葉大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：10548100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,300,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らはX線光電子分光(XPS)スペクトルに現れる、プラズモンピークを正しくフィッティングする手法を開発した。1. 固体中の原子の並びを反映した、プラズモンピーク強度の光電子放出角依存性を明らかにし論文を出版した。2. グラフェンのプラズモンピーク形状を明らかにした。グラフェンのプラズモン振動数は非常に低く、スペクトルの形状が議論されていた。我々の成果への関心は高く、招待講演1件と学会発表2件を行った。3. 金属ナノ粒子中のプラズモンの計算式を導いた。プラズモンによるナノ粒子中の誘電率の変化を計算し、量子ランダウ方程式を改良した式を著書に記した。これらはスペクトルのナノ粒子径依存性へつながる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a formula and technique to correctly fit the plasmon peak appearing in the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum. 1. We reported the photoelectron emission angle dependence of the plasmon peak intensity reflecting the arrangement of atoms in the solid. 2. We clarified the plasmon peak shape of graphene. As the plasmon frequency of graphene is very low, the shape of the spectrum has been discussed. Therefore the interest in the result is high, I had one invited lecture and two conference presentations. 3. Calculation formula of plasmon in metal nanoparticles was derived. We calculate the change of the dielectric constant in the nanoparticles by plasmon, and derived the quantum Landau equation for nanoparticles. We published these equations in the book.

研究分野：表面科学

キーワード：プラズモンロス xps サテライトピーク 電子の集団励起 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

金属や半導体のナノ粒子は、新しい発光材料として期待され、光エレクトロニクス分野を切り開く可能性をもつ。ナノの世界に関する知識は限定的であり、今後の研究によって基本情報を集積していく必要がある。作成したナノ粒子の化学的組成を調べるのに、一般的に X 線光電子分光(XPS)が用いられる。光電子分光スペクトルの解析は、複数の参考試料の実験結果と比較することで行われている。また、フィッティングの式も報告されているが、古典的に取り扱っている範囲では、粒子同士の干渉効果が含まれておらず、正しくナノ粒子の物性を解釈できない。

2. 研究の目的

研究の目的は XPS スペクトルを正しくフィッティングする、量子力学に基づいた式を導くことである。特にメインピーク(No loss peak)の横に現れる、光電子のプラズモン誘起に起因したプラズモンロスピークに注目する。粒子間の干渉効果まで含めた式を確立し固体、薄膜、ナノ粒子の正しい物性を見積もる。具体的には

量子ランダウ方程式を用いて固体中で散乱される光電子の振る舞いを明らかにする。

a. プラズモンロス強度の光電子放出角度依存性を調べる。これから固体の原子配置とプラズモン強度の関係性を明らかにする。

b. プラズモンロス強度の入射光強度依存性から光電子散乱の様子を明らかにする。

量子ランダウ方程式を拡張し、2次元電子系のグラフェンの XPS スペクトルの解析を行う。グラフェン中のプラズモンロスのピーク形状を明らかにする。

量子ランダウ方程式をナノ粒子用に改良し、ナノ粒子の XPS 解析を行う。

3. 研究の方法

申請者らの研究室では、固体内部における光電子の伝播を正確に扱うために、多重散乱理論を基にして光電子放出、光電子吸

収の様子を記述した式を導出してきた[1,2]。これまでに、X線吸収により固体中に発生した光電子が、その伝播過程においてプラズモンを誘起しながら散乱される様子を量子ランダウ方程式にまとめ、XPSを解析した結果を報告しており、2誌に掲載された。量子ランダウ方程式は、IntrinsicプラズモンとExtrinsicプラズモンの干渉効果まで含んでいる。

目的 はこれまでに開発した量子ランダウ方程式を用いて計算を行う。入射光のエネルギーや検出器の位置はパラメーターで選択できるようになっている。また、原子の構造も入力して考察できる。目的 と目的 はこれまでに用いてきた量子ランダウ方程式を改良して計算を行う。上述したように量子ランダウ方程式は、X線吸収によって発生した光電子が観測されるまでの現象を可能な限り厳密にとり扱った式である。光電子がプラズモンを誘起する際に固体中の電子のポテンシャルは遮蔽を試みて変化する。それを記述した誘電関数は物質ごとに違うため、グラフェンやナノ粒子に適した誘電関数を量子ランダウ方程式内に入れ込んで計算を行う。目的 のグラフェンでは論文に発表されている値を用い、構造は1層を仮定し式の改良と計算を行う。目的 のナノ粒子の場合は表面効果の入った誘電関数を一から計算して求めたうえで量子ランダウ方程式を改良する。また、多重散乱計算の専門家のDidier氏とXPS実験の専門家のChristian氏が在籍するレンヌ大のグループと共同で行った。

4. 研究成果

目的 : 3次元電子系(固体)のプラズモンロススペクトルの放出角依存性、入射光依存性を明らかにした。図1は検出器の配置()を360度変えた時に、それぞれの位置で得られるプラズモンロス強度を示している。検出器の位置を決めるもう一つの角

度 = 45 度に固定した。FCC 構造の Al 単結晶で計算を行った。

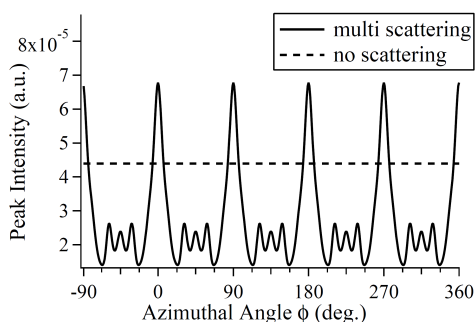


図 1 . プラズモンロス放出角依存性

= 0、90 でピークが大きくなっている。固体の内部構造を示している。=0 度、= 45 度の時、原子は検出器の方向に一直線に並んでおり、focusing 効果によって、光電子の放出量は多くなる。一方、=45 度、= 45 度の時、光電子は 2 つの原子間を通過して放出され、double scattering 効果によって光電子放出量は増加する。このように、プラズモンロス後放出される光電子の強度が原子の構造を反映することを明らかにした。微細構造上でのプラズモンは応用上用いられており、形状とプラズモンの関係は注目されている。このため、固体中の原子の並びを反映した我々の計算結果は注目され出版された[3]。

目的 : 2 次元電子系グラフェンのプラズモンについて計算を行った。光電子の発生によりグラフェン中のポテンシャルは変化し、誘電関数も変化する[4]。3 次元用に書き記した量子ランダウ方程式を、2 次元平面を前提に書き換え、また上述の誘電関数を導入した。プログラムを改良して、グラフェンのプラズモンロススペクトルの計算結果である図 2 を得た。ドーピングを増やしていくにつれ、プラズモン周波数が上昇しているのがわかる。プラズモン振動数が非常に低いため XPS スペクトルの形状がどのようなになるか議論となっていた[5,6]。このため我々の成果への関心は高く、招待講

演 1 件と学会発表 2 件を行った (産業利用に役立つ XAFS による先端材料の局所状態解析 2018、第 13 回表面科学放射光表面科学研究部会、表面科学会第 3 回関東支部講演大会)。

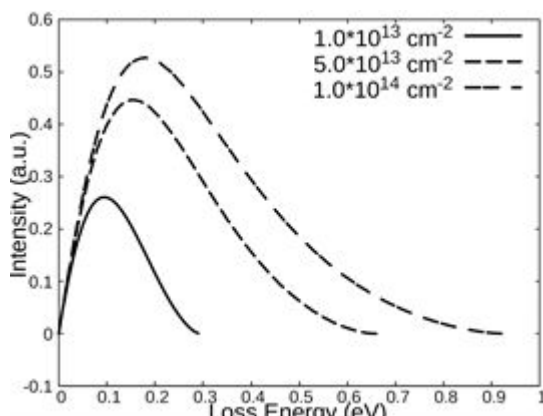


図 2 . グラフェンのプラズモンロススペクトル

目的 : 0 次元系電子系金属ナノ粒子のプラズモンの計算式を導いた。プラズモン振動によるナノ粒子中の誘電率の変化を計算し、ポテンシャルの変化を求め、量子ランダウ方程式をナノ粒子用に改良した式を導出した。今後は、プログラムに組み込み、プラズモンロススペクトルのナノ粒子径依存性を探求していく。導出過程の式は著書「Plasmon Losses in Core Photoemission Spectra (Springer, 2018)」の 11 章に掲載された[7]。

参考文献

- [1] T. Fujikawa, M. Kazama, H. Shinotsuka, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 6, 085404 (2008).
- [2] K. Niki, N. Yamamura, Y. Ohori, M. Kazama, T. Fujikawa and L. Kover Surf. Interface Anal.46, 924 (2014).
- [3] N. Yamamura, N. Tamura, M. Kazama, T. Fujikawa and K. Niki, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 14, 73-77 (2016).
- [4] E. H. Hwang and S. Das Sarma, PRB, 75, 205418 (2007).
- [5] V. Despoja and M. Sunjic, PRB, 88, 245416 (2013).

[6] Bo E. Sernelius, PRB, 91, 045402 (2015).

[7] T. Fujikawa and K. Niki, Plasmon Losses in Core Photoemission Spectra ed. by D. Sébilleau *et al*, Multiple Scattering Theory for Spectroscopies (Springer, 2018) p.327 - 331.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

1. Azimuthal Angular Dependence of Plasmon Loss in core-level photoemission with Multiple Scattering Theory
N. Yamamura, N. Tamura, M. Kazama, T. Fujikawa and K. Niki
e-J. Surf. Sci. Nanotech. 査読あり 14, 73-77 (2016).

〔学会発表〕(計6件)

1. グラフェンのプラズモンロスの理論計算
佐藤一平、田村暢之、古宮直季、二木かおり

表面科学会第3回関東支部講演大会、2018年

2. 多重散乱法を用いた XAFS 解析

二木かおり、向後純也、竹内智樹、古宮直季

第13回表面科学放射光表面科学研究部会、2018年

3. 多重散乱法を用いたプラズモンロス計算の使用例

二木かおり

産業利用に役立つ XAFS による先端材料の局所状態解析 2018、2018年

4. Plasmon Losses in core photoemission spectra

T. Fujikawa and K. Niki

4th MSNano conference, 2016.

5. Calculation of plasmon losses in core-level photoemission spectra from hcp metal

N. Tamura, N. Yamamura, M. Kazama,

T. Fujikawa, K. Niki

EWinS2016, 2016.

6. Azimuthal Angular Dependence of Plasmon Loss in core-level photoemission with Multiple Scattering Theory

N. Yamamura, N. Tamura, M. Kazama, T. Fujikawa and K. Niki

EWinS2016, 2016.

〔図書〕(計1件)

1. T. Fujikawa and K. Niki, Plasmon Losses in Core Photoemission Spectra ed. by D. Sébilleau *et al*, Multiple Scattering Theory for Spectroscopies (Springer, 2018) p.327 - 331.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

<http://adv.chiba-u.jp/nano/nikilab/18homepage.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

二木 かおり (NIKI, Kaori)

千葉大学・理学研究院・助教

研究者番号: 10548100

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

山村 野百合 (YAMAMURA, Noyuri)

千葉大学・融合科学研究科・博士課程学生

田村 暢之 (TAMURA, Nobuyuki)

千葉大学・融合科学研究科・修士課程学生
佐藤 一平 (SATOU, Ipei)
千葉大学・融合理工学府・修士課程学生