

令和元年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18749

研究課題名(和文)固体表面における光電効果の機構解明

研究課題名(英文)On the photoelectric effect at the edge of matter

研究代表者

石田 行章(Ishida, Yukiaki)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：30442924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：レーザーとARPESの両技術の高度化に伴い、低光子エネルギー域の光電子放出現象を高精度で観測することが可能となってきた。本研究では固体表層からの低エネルギー光電子放出現象を精査するプラットフォームを整備し、仕事関数を高精度で測定する方法を開発した。(1)光電子分布をブロッホ電子分布に変換するソフトウェアを開発し公開した。“スリットレス”分光器のデータ変換にも対応する。(2)小型のファイバーレーザー光源を汎用化した。通常の実験環境(清浄度や防振は不要)で動作する。(3)(2)を用いてAu(111)の最低速光電子のARPES測定に成功し、仕事関数を未踏の1 meVの精度で測定する方法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

仕事関数は固体内から電子を一つ取り出すための最小のエネルギーである。1905年にアインシュタインは「光子のエネルギーが仕事関数を超えると固体から光電子が放出する」と提唱した。この理論によれば最も遅い光電子が存在するはずである。ところが遅い光電子を精度よく捉えることが技術的に難しかったため、その素性はよくわかっていなかった。本研究ではレーザーと光電子分光の技術の高度化を図り、最も遅い光電子の放出角依存性を捉えることに世界で初めて成功した。その結果、最も遅い光電子は表面垂直方向にの

研究成果の概要(英文)：The advances in the laser and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) techniques have enabled us to investigate the low-photon-energy photoelectron emission phenomena in depth. Here, we implemented the platform for low-photon-energy ARPES, and demonstrated a new method to measure the work function at the unprecedented precision. (1) We open-accessed a software to map the photoelectron distribution to the Bloch-electron distribution. The software is compatible to the data recorded with “slit-less” analyzers. (2) We developed a compact and versatile 6-eV fiber-laser source. The foot print is 50x56cm<sup>2</sup> and operates stably for > 3 months in an ordinary laboratory environment. (3) We found a new method to measure the work function at the unprecedented precision of 1 meV. By using the compact source, we found a phenomenon that the slow end of the photoelectron distribution depends on the emission angle of photoelectrons, which can be utilized for the high-precision measurement.

研究分野：表面科学

キーワード：光電子分光 仕事関数 レーザー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

レーザーは、輝度、単色性、短パルス性、偏光特性において優れた性質を発揮する人工の光である。レーザー技術の進歩は著しく、光電効果を起こすのに十分な光子エネルギーをもつレーザー高調波を安定して得られるようになってきた。これによりレーザー高調波の優れた特性を光電子分光法 (Photoemission spectroscopy, PES) に活かすことが可能となり、PES に技術革命がおきた。最高エネルギー分解能は  $70 \mu\text{eV}$  まで達し[Okazaki *et al.*, Science2012]、高収率かつ高エネルギー分解能を有するスピン分解 PES が完成し[Yaji *et al.*, RSI2016]、フェムト秒域の時間分解 PES[雑誌論文(2)]が可能となった。レーザー高調波は赤外域の基本波 ( $\sim 1 \text{ eV}$ ) から得られるので、光源のエネルギーは低い ( $\sim 10 \text{ eV}$ )。従って、レーザーによる技術革命は、従来光源での PES に比して低光子エネルギー側で起きている。

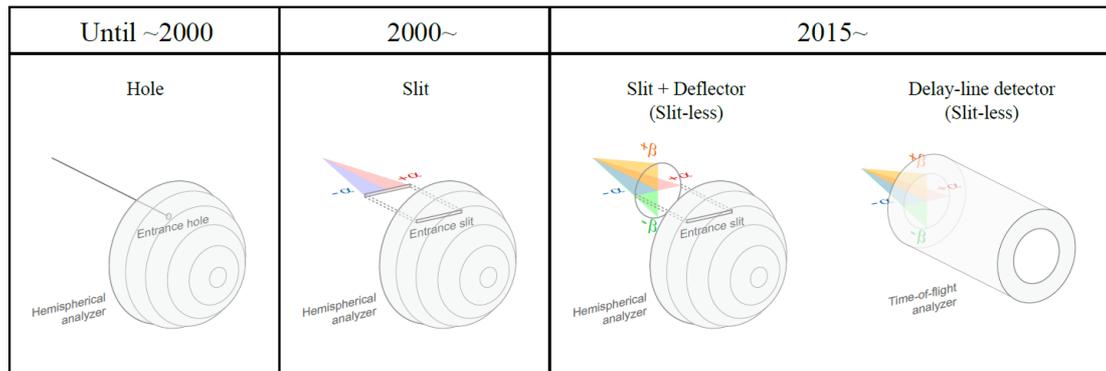


図 1 : 光電子分析器の “スリットレス化”

光電子分析器側の技術も、着実に進展している。まず、電子掃引技術の向上により  $< 1 \text{ eV}$  の低速の電子の軌跡を制御して分析できるようになった。これは低光子エネルギー域のレーザー PES を支える基盤となっている。また、アナライザーの “スリットレス化” が遂に実現した (図 1)。古くは半球型分析器の開口部は 0 次元の穴であり、空間の一方向に放出された光電子しか分析できなかったが、2000 年頃を境に開口部が 1 次元のスリット形状をした分析器が登場し、そしてついに 2015 年頃から “スリットレス” という概念が実現した。これにより、光源と試料の位置関係を保持したまま光電子の 2 次元立体角放出分布を捉えることが可能となった。ディフレクター付き分析器、ディレイライン MCP を有する飛行時間型分析器、そして Momentum microscope と呼ばれる分析器がこれに相当する。

レーザーと PES のそれぞれの技術進展によってもたらされたレーザー PES は、本質的に新しい考え方、即ち科学革命あるいはパラダイムシフトをもたらす構造も有している、と見ることもできる。レーザー分野の考え方 (非線形光学) と光電子分光側の考え方 (一電子励起の学理) が交わる学際領域において、新しい学理が誕生する可能性がある。これが本提案に至る際の第一の着眼点であった。また、レーザー PES は先述したように従来の PES に比して光源の光子エネルギーが低い。低光子エネルギーならではの切り口から新たな視座を構築することができよう。これが第二の着眼点であった。

### 2. 研究の目的

レーザーと角度分解光電子分光法 (Angle-resolved PES, ARPES) の両技術が高度化したことで、低光子エネルギー域の光電子放出現象をこれまでにない精度で観測することが可能となってきた。この領域を表面科学に新しい展開をもたらす可能性のあるレーザーと光電子の新しい学際領域ととらえることができる。そこで本研究期間中は固体表層からの低エネルギー光電子放出現象を精査するプラットフォームの整備、および最低速光電子分布の ARPES による直接観測、そしてそこから得られる固体表層の電子構造の情報の抽出 (仕事関数) を図った。

### 3. 研究の方法

固体表面からの光電子放出現象を精査するためのプラットフォームを整備するために、まず先端光電子分析器で得られる光電子分布データを運動量空間に変換する汎用的なソフトウェアの開発を行った (1)。次に、特に低エネルギー光電子放出現象を精査する上で非常に有用である低光子エネルギー  $6 \text{ eV}$  ファイバーレーザー光源を、通常の実験室環境で使用できるよう汎用化した (2)。そしてこの光源を最先端光電子分析器を有する ARPES 装置に組み込み、最も遅い光電子の角度分布を測定し、仕事関数の精密測定に繋がった (3)。

### 4. 研究成果

(1) ARPES データ変換ソフトの公開 [投稿論文 (1)]

ARPES は固体結晶やその表面の電子構造を捉える強力なツールである。このためには、取得した光電子の運動エネルギーと放出角分布のデータを、結晶中のプロッホ電子の束縛エネルギー

一と運動量の分布に変換する必要がある。すなわち、光電子空間からブロッホ電子空間への写像関数  $f$  の具体的な形が必要である。

関数  $f$  の具体的な形は、装置が先端化するに従って複雑になる。例えば分光器が “スリット型” から “スリットレス” 型になると、分光器から見た放出角を指定するパラメータは本質的に 1 つ増える (図 2)。試料の方向を指定するパラメータは、マニピュレータの回転軸が増えるにつれて増加するので、関数の形は複雑になる。さらにこれらの変数やパラメータの表れ方は、装置の幾何学的な配置に依る。たとえば、スリットがマニピュレータの大回りの回転角に平行 (Type I) か垂直 (Type II) かで、関数形は変わる。

$f$  の具体的な形に加えて、逆関数  $f^{-1}$  の具体的な形がわかると、データを高速に変換できる。

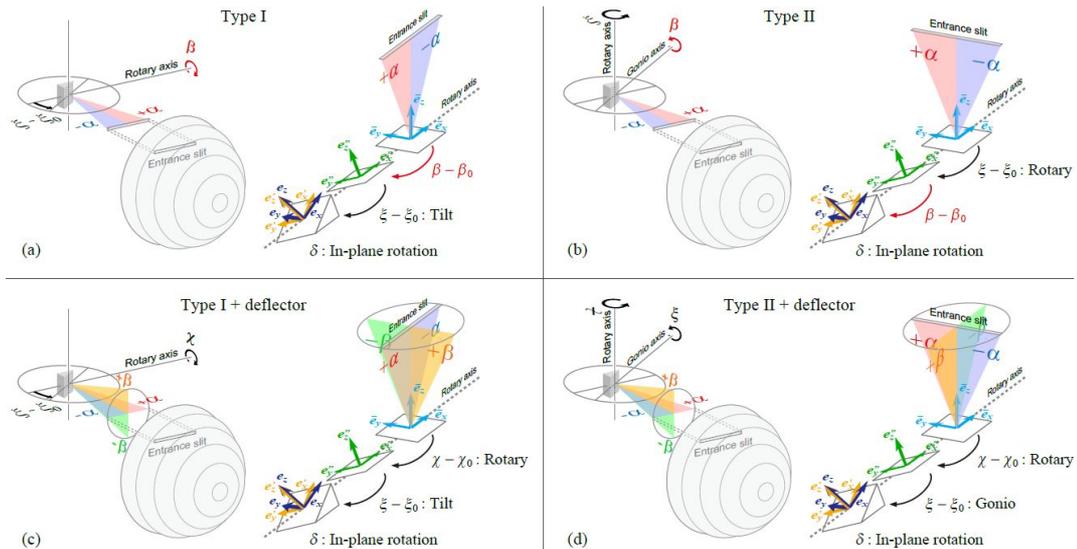


図 2 : 光電子分析器の配置 (Types I & II) とスリットの有無 [雑誌論文(1)]

具体的なアルゴリズムは以下ようになる。(1)  $f$  を用いてデータがブロッホ空間に投影される値域を見定める。(2) このブロッホ空間における値域のメッシュを指定する。(3) メッシュの各点の強度を、 $f^{-1}$  でたどられる光電子空間の点の強度とする。

本研究では  $f$  と  $f^{-1}$  の関数形の具体的な形を導くために、 $f$  の具体的な形が導出できること、そして  $f^{-1}$  の解析解がたとえ “スリットレス” 分光器であっても存在することを数学的に明らかにした。そして角度分光光電子分光装置の典型的な 2 つの配置 (Type I および Type II) のそれぞれについて分析器としてスリット型を用いる場合と “スリットレス型” を用いる場合の所要 4 通りについて (図 2)、 $f$  および  $f^{-1}$  の具体的な形を求め、さらにこれに基づいたソフトウェアを公開した。公開されたソフトウェアは、投稿論文のサイトにおいてオープンアクセスでダウンロードできる。

### (2) 汎用型 6 eV ファイバーレーザー光源の開発 [投稿中]

深紫外域 6 eV は光電子分光に用いられる光源としては、非常に光子エネルギーが低い。本研究では、物性研小林研究室で時間分解光電子分光法の光源として開発されたファイバーレーザー光源 [Y. Ishida, T. Otsu, Y. Kobayashi *et al.*, RSI2016] を先端 ARPES 装置にも設置できる光源として改良し汎用化した。

一般に先尖値の高いモード同期したフェムト秒域パルスレーザーは、モード同期を安定に保つための防振環境、そして大気中のホコリの焼け付き等からレーザーを守るための防塵環境を要求する。一方、先端 ARPES 装置は概して振動源となるポンプに囲まれ、クリーンルームの中にあるわけではなく、さらにレーザーを設置する場所も限られてくる。そこで、開発目標として、通常の ARPES 装置の実験環境に耐え、かつコンパクトな設計となることを掲げた。

図 3 に作製したファイバーレーザーシステムを示した。システムを格納する箱のサイズは  $50 \times 56 \times 105 \text{ cm}^3$  (縦  $\times$  横  $\times$  高さ) である。箱の中には 3 つのレベルがある。下段にはレーザーダイオードやアンプの電源と温度制御コントローラが格納され、中

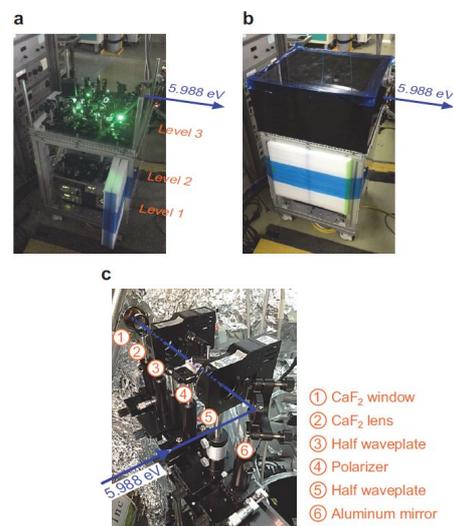


図 3 : 汎用化したファイバーレーザーシステム。通常の実験室環境で安定的に動作する。

段にはフェムト秒 Yb 添加ファイバーレーザー発振器が設置されている。発振器から発生した 1035 nm, 95 MHz, 約 310 fs, 約 10 meV のレーザーパルスは光ファイバーを介して上段に送られ、ここでファイバーアンプと波長変換を経て 5.998 eV 光が発生する。中段の発振器は 11 kg、上段のアンプおよび波長変換素子を設置したブレッドボードは 23 kg であり、それぞれ防振ゴムの足をとりつけることで、格納箱からの振動の遮断を図っている。この構成により、発振器は少なくとも 3 カ月安定してモード同期している。また、最もホコリに脆弱な部分はアンプされたレーザーパルスが射出するダブルクラッドファイバーの出口であることが研究開発の過程でわかった。ファイバーの出口と直後のコリメータ用レンズの間をラボフィルムで囲むことが、防塵対策として非常に有効であることがわかった。

作製したファイバーレーザーシステムを、最先端光電子分析器（ディフレクター付き分析器）に組み込んだ（図 3 & 4）。光の偏向、強度、絞りを制御するビームラインは全て大気側に設置されている。これにより、既設のヘリウムランプ光源（21.22 eV）とレーザーシステム 5.998 eV の両方を使用できる ARPES 装置が完成し、特に低速光電子の放出角分布を、試料と光源の配置を変えずに測定することが可能となった。

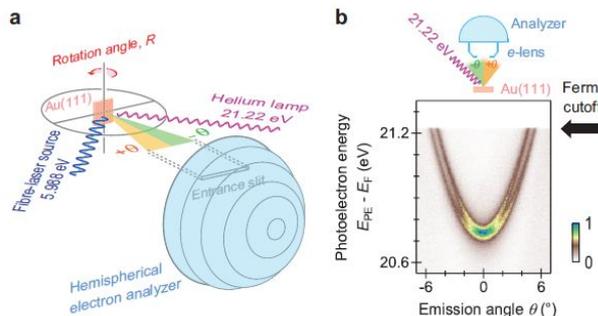


図 4：ファイバーレーザー光源を組み込んだディフレクター付き分析器をもつ ARPES 装置。ヘリウムランプ光源との同時使用が可能。

### (3) 仕事関数の高精度測定法の開発[投稿中]

仕事関数は固体中の電子を固体外に取り出すために必要な最小なエネルギーである。アインシュタインは 1905 年に光子のエネルギーが仕事関数を越えると光電効果が起こるとこと看破した。この光量子仮説によれば、単色の光を固体結晶に照射して放出される光電子には最も速いものと最も遅いものが存在し、仕事関数は光電子スペクトルの低速側の端（カットオフ）として表出する。ところがこれまで光電子分光法を用いて観測されてきた低速端は約 100 meV ほどの幅をもち、高速側に現れるフェルミ端ほど鋭くなかった。このため、低速端から見積もられる仕事関数の精度も、フェルミ端のエネルギーの精度に比して悪かった。

開発した 6 eV 光源とディフレクター付きアナライザーを組み合わせた ARPES 装置（図 4）を用いて、Au(111) 表面から放出される低速光電子の角度分布を調べたところ、低速端が光電子の放出角に依存した（図 5）。この現象は、ARPES において平坦なレベルとして現れるフェルミ端（放出角に存じない）ことと対照的である。最低速端は表面垂直方向に放出される光電子のみから形成されることが明らかになった。驚くことに低速端の幅は、温度ブロードニングをするフェルミ端よりも鋭かった。

低速端の角度依存性は、以下の 2 点を考慮すると理解できることが分かった：(1) 低速光電子が結晶表面を通過する際に示す屈折；(2) その後表面からアナライザーの入り口に至るまでに存在する電場によって光電子が駆動されること。なお、ポアソン方程式の解である真空準位は、真空中において一定値である必要はないことを付記する。特に電場が表面垂直方向に一樣と仮定できる際は、低速端の角度依存性は  $\varepsilon = \phi + \Delta V \tan \theta$  となる（図 5）。ここで  $\varepsilon$  はフェルミレベルを基準とした低速端のエネルギー、 $\phi$  は仕事関数、 $\Delta V$  は試料とアナライザー入り口との間の真空準位の差分、そして  $\theta$  は表面垂直方向を基準とした光電子の放出角である。

上記の考察に基づいて低速端から導出した Au(111) の仕事関数は、 $5.5553 \pm 0.0004$  eV となった。金の仕事関数の文献値は 5.2 - 5.6 eV の範囲にあり、その値の低さは表面の原子レベルでの汚れ具合に依存することがよく知られている。従って、今回の測定値においても“真に汚れのない表面の真の仕事関数”に対する確度

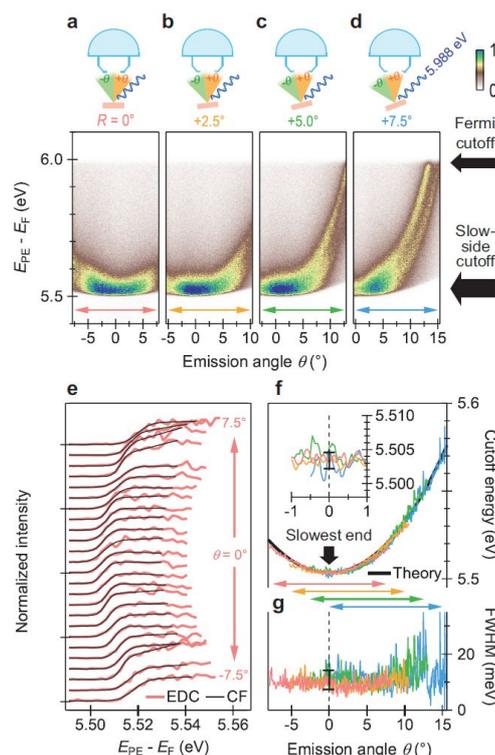


図 5：ファイバーレーザー ARPES を用いて測定した Au(111) の最低速光電子の角度分布。仕事関数のカットオフが角度に依存することがわかり、最低速光電子は表面垂直方向に放出されていることがわかった。カットオフはフェルミ端よりも鋭いこともわかった。

(accuracy)の保証はない。しかし驚くべきはその精度(precision)にある。過去に報告されてきた“信頼できる”とされる1300を超える仕事関数の文献値を表にまとめた論文がある[H. Kawano, Prog. Surf. Sci. 83, 1-165 (2005); G. Derry, M. Kern, E. Worth, J. Vac. Sci. Technol. A 33, 060801 (2015)]。今回到達した標準偏差 $\phi = 0.4$  meVという精度は、この表に掲載されている精度の中で最良であった。なお、今回得られた5.5553 eVの値の大きさも、1982年にFlower法によって報告されている最大値 $5.6 \pm 0.1$  eVに相当する(大きい方が表面の清浄度は高い)。

未踏の精度で仕事関数を測定できた要因は、まず本質的に光電子分布の低速端が角度に依存することを見出したこと、そしてそのうちの最低速端を十分な信号雑音比で捉えられたことにある。1 eVにも満たない運動エネルギーの光電子を測定できる最先端光電子分光器を用いたことは、測定成功のための重要なポイントであった。またこのような低運動エネルギー域では、分光器の焦点位置(超高真空中にあり、試料と光はこの位置にある必要がある)の許容範囲が非常に狭まり、さらに高エネルギー域での焦点位置からもずれてくる。開発したファイバーレーザーの光源から供給される5.998 eVのビームは大気中を透過するという特徴があり、ビームの操作は大気中にある鏡をつかっておこなわれる。このビームの操作性のよさは、低速光電子を精度よく測定するための焦点位置を探す上で非常に有用であった。

仕事関数は固体表面の物性を基礎づける重要な物理量である。本研究により達成された仕事関数の高精度測定法は、接合デバイスや電子注入、表面分極、表面触媒反応など、表面の基礎から応用に渡る幅広い分野に新展開をもたらすことが期待される。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計2件)

Y. Ishida, S. Shin, Functions to map photoelectron distributions in a variety of setups in angle-resolved photoemission spectroscopy, Review of Scientific Instruments, 査読有, 89巻, 2018, pp. 493903-1-8. DOI: 10.1063/1.5007226  
石田行章、辛埴、時間分解光電子分光法によるトポロジカル相の分類と光機能化、固体物理、査読有、53巻、2018、pp. 233-248.

### [学会発表](計4件)

Y. Ishida, “Slit-less” ARPES analyzers: Some utilities and prospects in surface photo-electronics (招待講演), Momentum Microscopy & Spectroscopy for Materials Science (国際学会) 2019年2月22-24日、岡崎コンベンションセンター、愛知県岡崎市  
Y. Ishida, Reinvestigation of the photoelectric effect by lasers(招待講演), IBS-CCES workshop (国際学会) 2018年6月17-20日、韓国 Sokcho  
Y. Ishida, Time-resolved APRES of a cuprate superconductor (招待講演), KPS spring meeting (国際学会) 2018年4月25-27日、韓国 Daejeon  
石田行章、時間分解 ARPES の開発と研究例 (招待講演) PF 研究会「次世代光源で拓かれる光電子分光研究の将来展望」2017年10月5-6日、PF 研究会、茨城県つくば市

## 6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。