

Serial Lecture

Photoemission electron spectroscopy I: History and overview

(Author) J. D. Lee^{a,*}

(Translator) T. Nagatomi^b and G. Mizutani^a

(Translation Supervisor) K. Endo^c

^aSchool of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan

^bDepartment of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University,
Suita, Osaka 565-0871, Japan

^cCenter for Colloid and Interface Science, Tokyo University of Science, Noda, Chiba 278-8510, Japan

*jdlee@jaist.ac.jp

(Received: January 5, 2009)

We review the history of photoemission electron spectroscopy (PES) from Einstein's photoelectric effect to recent developments and discuss the fundamental principles and central concepts of PES from experimental and theoretical points of view. Further, we briefly introduce recent developments in PES-based experiments, which are important in studying materials science.

光電子分光法 I 歴史と概説

(著者) J. D. Lee^{a,*}

(日本語訳者) 永富隆清,^{b,**} 水谷五郎^{a,***}

(監訳者) 遠藤一央^{c,****}

^a北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 〒923-1292 石川県能美市旭台1-1

^b大阪大学 大学院工学研究科 生命先端工学専攻 物質生命工学講座 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

^c東京理科大学 総合研究機構 界面科学研究センター 〒278-8510 千葉県野田市山崎2641

*jdlee@jaist.ac.jp

**nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

***mizutani@jaist.ac.jp

****endo-kz@nifty.com

(2009年1月5日受理)

光電子分光 (PES: photoemission electron spectroscopy) の全体的な歴史について、Einstein の光電効果の発見から最近の研究まで概説する。また、PES の基礎原理と中心的な概念について、実験及び理論の両面から概説する。さらに、近年の物質科学において重要な役割を担っている PES を基にした様々な実験についても紹介する。

Overview of this article

For the future article in this serial lecture on the photoemission, I'm thinking of the following heuristic topics of

- Satellites by local excitations (mostly in insulators; volume II),
- Satellites by extended excitations (mostly in metals; volume III),
- Angle-resolved photoemission spectroscopy (volume IV), and
- Novel issues (volume V).

Novel issues may include the issues of

- (i) time-resolved photoemission and
- (ii) photoemission beyond sudden approximation.

1. Introduction

Photoemission electron spectroscopy (PES), or simply photoemission spectroscopy, generally refers to experimental manipulations based on the photoelectric effect. The photoelectric effect was originally observed in 1887 by Hertz [1], but it was truly understood only in 1905 by Einstein [2]. This triggered the birth of quantum mechanics. Einstein recognized that the quantum nature of light could explain the maximum kinetic energy of the photoemitted electron, or photoelectron (an electron emitted from material by absorbing a photon), to follow $\hbar\omega - \phi$, where $\hbar\omega$ is the photon energy and ϕ , the material work function, is the potential barrier confining the valence electrons.

In Fig. 1, when light of an appropriate frequency (i.e., a photon with appropriate energy) falls on a cathode coated with certain elements, electrons are liberated and the current is established in the circuit. The kinetic energy of the electrons is determined by the retarding volt-

age required to suppress the current. This implies that the potential energy eU imposed by the retarding voltage equals the maximum kinetic energy of the photoemitted electrons when the current is suppressed. Therefore, we have

$$eU = (E_k)_{\max} = \hbar\omega - \phi. \tag{1}$$

Schematic data of U with respect to ω for the materials, for examples "A", "B", and "C" are given in the right panel of Fig. 1. The intercepts with the abscissa give the work functions, ϕ_A/\hbar , ϕ_B/\hbar and ϕ_C/\hbar , respectively, while the slope of all lines is universal.

PES has undergone intensive and extensive development in the last 40 years and has become the most popular and fundamental probe in the area of solid state physics [3-5]. It can be said that modern PES is performed basically in the same way as depicted in Fig. 1. Figure 2 illustrates the principle of the modern PES experiment. The photon impacts on the sample (photoemissive material) and an electron is excited and escapes to the vacuum by the photoelectric effect. Such an electron is analyzed with respect to its kinetic energy E_k and momentum direction, such as $E_k(\theta, \varphi, \dots)$ in Fig. 2, where θ and φ are the polar and azimuthal angles, respectively, and could be in principle further analyzed; for instance, the electron spin σ , depending on the analyzer. The whole set up of Fig. 2 should be under ultrahigh vacuum (UHV, typically $<10^{-10}$ mbar ($<10^{-8}$ Pa)). This technological difficulty is the reason that PES has developed significantly only since about 1970.

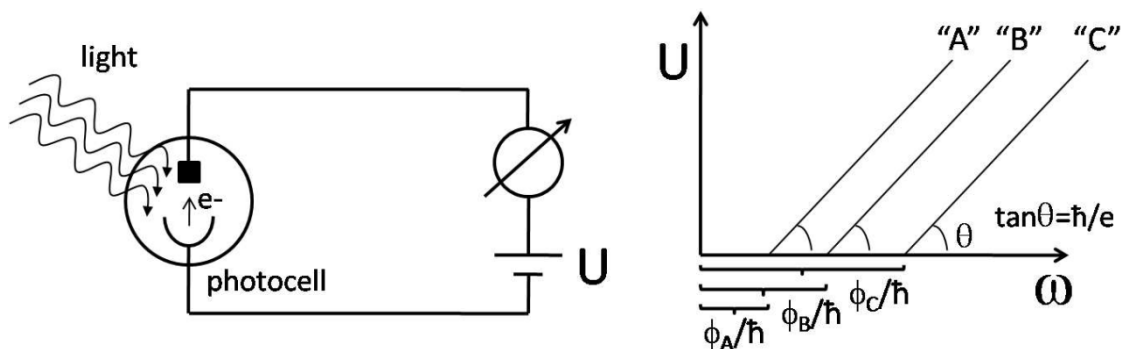


Fig. 1. Illustration of the photoelectric effect experiment. The work function ϕ of the material can be determined from a plot of the retarding potential U .

本連載の概要

今号より新たな連載として、北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科の JaeDong Lee 先生に、光電子放出の理論的取り扱いに関する記事をご執筆いただけることとなった。記事の内容は Lee 先生の大学院での講義がもとになっており、合計 5 回を予定している。今回は光電子分光の歴史、基礎原理や概念、光電子分光を用いた分析法などについて概説していただいた。残り 4 回の内容として以下が予定されている。

- ・局所励起によるサテライト (主に絶縁物, 第 2 回)
- ・拡張励起によるサテライト (主に金属, 第 3 回)
- ・角度分解光電子分光 (第 4 回)
- ・最近の報告 (第 5 回)

最近の報告では以下について述べられる予定である。

- (i) 時間分解光電子放出
- (ii) 突然近似で取り扱えない光電子放出

本連載記事は英語であることから、今回新しい試みとして、日本語対訳をつけた。ご専門である遠藤一央先生に監訳をお願いしたものの、訳者は素人であり、色々気になるところもあるかと思われるが、そこは JSA ならではの企画として、少々目を瞑っていただければと思う。英語のオリジナルを読まれるのもよし、日本語版を読まれるのもよし、あるいは両方を対応付けて読まれるのもよし。どのような形であれ、今回の企画が少しでも読者のお役に立てば幸いである (永富)。

1. はじめに

光電子分光 (PES: photoemission electron spectroscopy, あるいは単に photoemission spectroscopy) とは、一般に光電効果を利用した分析法を意味する。光電効果は 1887 年に Hertz によって発見され[1], その後、1905 年に Einstein によって現象が説明された[2]。これが量子力学の始まりとなった。Einstein は、光によって放出される電子 (光子を吸収することによって物質から放出される電子, 単に光電子という) の最大の運動エネルギーが光の粒子性によって説明でき、 $\hbar\omega - \phi$ に従うことを明らかとした。ここで $\hbar\omega$ は光子のエネルギー、 ϕ は物質の仕事関数で荷電子を物質内に閉じ込めているポテンシャル障壁である。

図 1 は、ある周波数を持つ光 (即ちあるエネルギーを持つ光子) がある元素で覆われた陰極へ照射されたときに、電子が励起されて回路に電流が流れる様子を示している。電子の運動エネルギーは、電流を抑えることのできる阻止電圧として測定できる。こ

れは、電流がゼロとなるときの阻止電圧によって決まるポテンシャルエネルギー eU が、光電子の最大の運動エネルギーに等しいことを意味している。すなわち、

$$eU = (E_k)_{\max} = \hbar\omega - \phi. \quad (1)$$

が得られる。物質 A, B, C に対して ω を変えたときの U の変化の様子を図 1 の右に示す。横軸との交点が各物質に対する仕事関数 ϕ_A/\hbar , ϕ_B/\hbar , ϕ_C/\hbar に相当し、傾きは一定普遍の値となる。

PES は過去数十年 (約 40 年) の間に著しく開発が進められ、固体物理学の分野において最も一般的で基本的な手法となった[3-5]。現代の PES も、基本的に図 1 に示したのと同様の方法で行われている。図 2 は現代の PES 測定の模式図である。光子が試料へ照射され、電子が励起されて光電効果によって真空中へ放出される。この放出された電子が、図 2 に示す $E_k(\theta, \phi, \dots)$ というように運動エネルギー E_k と運動量で分光される。分光器の種類によってはさらに、例えば電子スピン σ についても解析することができる。ここで θ と ϕ はそれぞれ極角と方位角である。図 2 に示した全装置は超高真空下 (UHV: ultrahigh vacuum, 一般に 10^{-10} mbar (10^{-8} Pa) 以下) になければならず、これが、PES が 1970 年以降に著しい進歩を遂げた所以である。

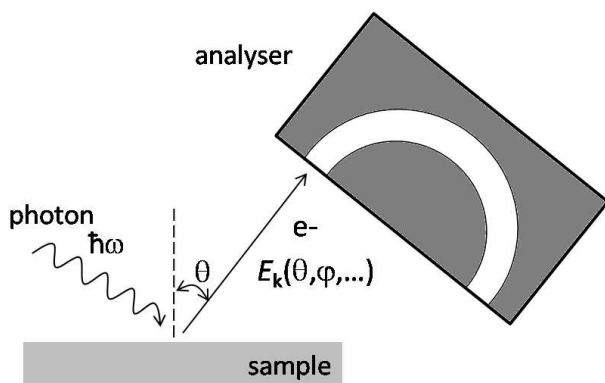


Fig. 2. Schematic drawing of the principle of the modern PES experiment. The analyzer determines the energy and momentum of the charged particle using several methods depending on the instrument.

The photon energy is important and should be determined according to the purpose of the PES study [6]. With the range of photon energy, one can categorize PES into ultraviolet PES (UPS) with $\hbar\omega = 10\text{--}100$ eV, soft x-ray PES (SXPS) with $\hbar\omega = 100\text{--}1000$ eV, and x-ray PES (XPS) with $\hbar\omega > 1000$ eV. UPS would be mainly for the valence band, while XPS for the deep core level. The classical photon sources are the quasimonochromatic line spectra of either rare gas discharge lamps or x-ray sources. Commonly used line sources are listed in Table I. Recently, a table-top laser-based PES has been developed [7]; it not only reduces the cost and size of the facility, but also achieves high bulk sensitivity because of low photon energy. The typical energy of the laser used is ~ 6 eV. The gap between UPS and XPS (i.e., the energy range corresponding to SXPS) would be covered by the synchrotron radiation. The high energy electrons, of the order of 10^9 eV confined in the synchrotron storage ring, emit a continuum of radiation extending from the far infrared to several tens of keV.

Table I: Commonly used line sources for PES (from Ref.3).

Source	Energy (eV)	Linewidth (meV)
He I	21.22	3
He II	40.82	17
Mg K_α	1253.6	680
Al K_α	1486.6	830

The most fundamental quantity that should be resolved in PES is the kinetic energy E_k of the photoelectron. If one knows the photon energy $\hbar\omega$ and the work function ϕ , one can determine the binding energy $|E_B|$ of the photoelectron from

$$|E_B| = \hbar\omega - \phi - E_k. \quad (2)$$

The kinetic energy E_k determines the momentum of the outgoing photoelectron, $\hbar|\mathbf{k}| = \sqrt{2mE_k}$ (m : electron mass). The vector direction of $|\mathbf{k}|$ is obtained from the angular information about θ and φ under the geometrical arrangement of Fig. 2.

Figure 3 provides a schematic display of the relation between the energy levels in a solid and the photoelectron energy distribution for a fixed photon energy $\hbar\omega$. In a metal such as the one in Fig. 3, the Fermi level is at the highest occupied energy level of the band and taken to have $|E_B| = 0$ and the kinetic energy is measured from the vacuum level. An actual energy distribution of the photoelectrons would be usually proportional to the electron energy distribution in the solid, i.e., the density of states (DOS). This property is an essential key in understanding the electronic structure of the solid from PES.

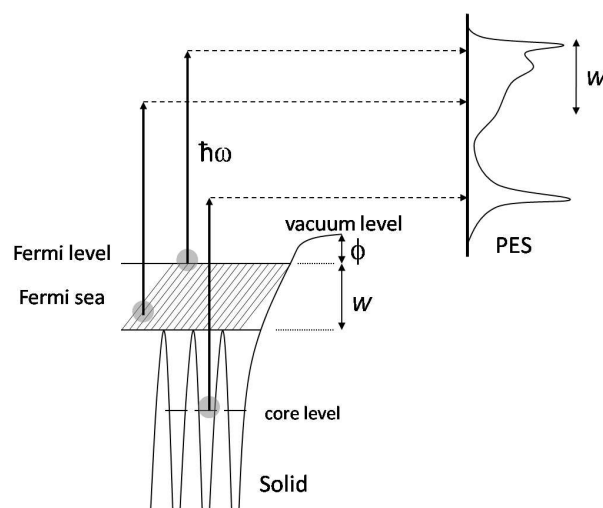


Fig. 3. PES from a metallic surface: a schematic plot of the energy levels in a solid vs the photoelectron energy distribution for a photon of energy $\hbar\omega$. The secondary electron contribution was not considered in this schematic energy distribution.

PES 測定においては光のエネルギー $\hbar\omega$ が重要であり、既知でなければならない[6]. 光子のエネルギー範囲によって PES は紫外線 PES (UPS, $\hbar\omega=10\sim 100$ eV), 軟 X 線 PES (SXPS, $\hbar\omega=100\sim 1000$ eV) 及び X 線 PES (XPS, $\hbar\omega>1000$ eV) に分類することができる. UPS は主に価電子帯を調べるために用いられ、一方 XPS は内殻準位を調べるために用いられる. 古典的な PES で用いられる線源は擬単色の線スペクトルを持つ希ガスランプである. 一般に用いられている線源を表 1 にまとめる. 近年では、低価格化と小型化だけでなく、低エネルギー光子を用いることでバルク感度を向上できることから、レーザーを光源とする卓上型の PES も開発されている [7]. ここで、用いられているレーザーの典型的なエネルギーは ~ 6 eV である. UPS と XPS の間の SXPS に相当するエネルギー領域では、シンクロトロン放射光が PES の光源として用いられている. シンクロトロン放射光では、蓄積リング内を周回する 10^9 eV 台のエネルギーを持つ高エネルギー電子が、赤外領域から数十 keV のエネルギー範囲の連続光を放射する.

PES において測定される最も基礎的な物理量が光電子の運動エネルギー E_k である. 光子のエネルギー $\hbar\omega$ と仕事関数 ϕ が既知であれば、光電子の結合エネルギー $|E_B|$ を求めることができる.

$$|E_B| = \hbar\omega - \phi - E_k \quad (2)$$

運動エネルギー E_k からは、放出された光電子の運動量 $\hbar|\mathbf{k}| = \sqrt{2mE_k}$ (m : 電子の質量) が求まる. $|\mathbf{k}|$ のベクトルの方向は、図 2 に示すような装置の配置における θ 及び ϕ の角度情報から求めることができる.

図 3 は、ある光子エネルギー $\hbar\omega$ での、光電子の固体内でのエネルギー準位とエネルギー分布を模式的に示している. 図 3 に示すような金属の場合は、Fermi 準位が価電子帯の一番上の占有準位に位置し、この準位が $|E_B| = 0$ に相当し、運動エネルギーは真空準位から測る. 実際の光電子のエネルギー分布は一般に、固体中での電子のエネルギー分布、即ち状態密度 (DOS: density of states) に比例する. この特性は、PES によって固体の電子構造を理解する上で鍵となる.

Figure 4 depicts typical PES of Na metal over a wide energy range. In the spectra, it is possible to observe the valence band in the low binding energy and the core levels in the high binding energy.

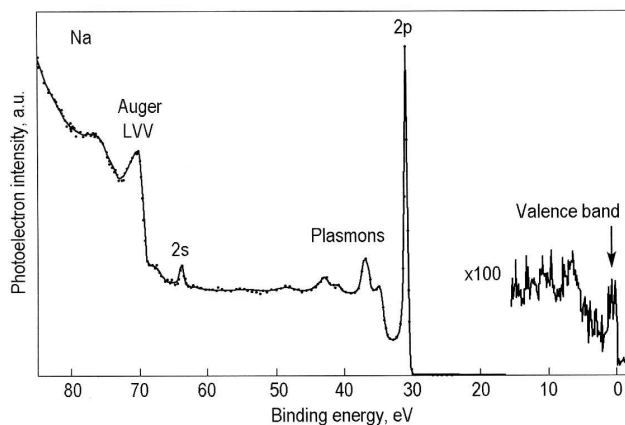


Fig. 4. Typical wide energy range PES of Na metal (from Ref. 8). Weak valence band in the low binding energy and stark core levels in the high binding energy are shown. Plasmons are metallic satellites of the feature of core level, which will be discussed later.

2. Basic concepts

In this section, we discuss some basic concepts for understanding the underlying physics of PES, which incorporates the photon-matter interaction.

2.1. Electron escape depth

The electron escape depth (or mean free path) is given as a function of its kinetic energy. As shown in Fig. 5, it is well known that the escape depth of photoelectrons is very small (5-30 Å for 10 - 2000 eV) and is rather *universal* without much dependence on the kind of material. This means that PES samples electrons only within a shallow layer of the solid. Therefore, it becomes imperative to work with a clean surface under the UHV condition. Figure 5 also explains why the recent laser-based PES [7] has a merit of the high bulk sensitivity.

The electron escape depth is determined by electron scattering, i.e., electron-electron scattering and electron-phonon scattering. The dielectric response (also called the loss function) $-\text{Im}[\varepsilon^{-1}(q, \omega)]$, which can in fact be measured by electron energy loss spectroscopy (EELS) [9], describes such scattering effects. The electron escape depth λ_k is expressed as [10]

$$\frac{1}{\lambda_k} = \frac{2e^2}{\pi\hbar v^2} \int_0^\infty \frac{dq}{q} \int_0^{\omega_{\max}} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] d\omega \quad (3)$$

In Eq. (3), e is the electron charge and v its speed. ω_{\max} generally depends on the electronic band energy ε_k , e.g.,

$$\omega_{\max} = \min \left[vq - \frac{\hbar q^2}{2m}, \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_F}{\hbar} \right]$$

for a case of $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. ε_F is the Fermi energy. As shown in Eq. (3), λ_k is essentially determined by the dielectric response. Since the dielectric response is specific to the material under study, λ_k should also be material specific. Nevertheless, the reason that λ_k roughly yields a universal curve is due to the effective approximation to regard electrons in most solids as electron gas. This would be valid except in case of very small kinetic energy. Incidentally, with the specific dielectric response obtained from EELS, investigations of the behavior of λ_k are also carried out in the specific material, for instance, in high temperature superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212) [12,13].

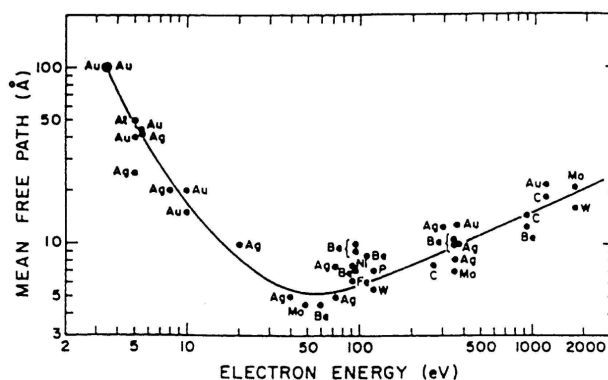


Fig. 5. Universal curve for the electron escape depth with respect to the electron kinetic energy (from Ref. 11).

図4に金属Naの典型的なPESを示す。スペクトルにおいて低結合エネルギー領域に価電子帯を反映したスペクトル、高結合エネルギー領域に内殻を反映したスペクトルが見られることが分かる。

(Bi2212) [12,13] の λ_k の振る舞いなどについても調べられている[12,13].

2. 基本的概念

本章では、PESの背景となる光-物質相互作用に関する物理現象を理解するために、いくつかの基本的概念について述べる。

2.1. 電子の脱出深さ

電子の脱出深さ（あるいは平均自由行程）は運動エネルギーの関数として与えられる。図5に示すとおり、光電子の脱出深さは非常に短く（10~2000 eVで5~30 Å）、物質の種類に依らないユニバーサルな傾向がある。この特性によって、PESでは極表面近傍の電子のみが検出されることになる。それゆえ、UHV環境下で清浄な表面に対して測定することが必須となる。また図5から、近年のレーザーを光源として用いたPES [7]がバルク敏感という特徴を持つことが分かる。

電子の脱出深さは電子散乱、即ち電子-電子散乱と電子-格子振動散乱によって決まる。これら散乱の影響は、誘電応答（あるいは損失関数とも呼ばれる） $\text{Im}[\varepsilon^1(q, \omega)]$ によって記述でき、損失関数は電子エネルギー損失分光（EELS: electron energy loss spectroscopy）によって測定できる[9]。脱出深さ λ_k は次式で与えられる[10].

$$\frac{1}{\lambda_k} = \frac{2e^2}{\pi\hbar v^2} \int_0^\infty \frac{dq}{q} \int_0^{\omega_{\max}} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] d\omega \quad (3)$$

(3)式において、 e は電子の電荷、 v は速さである。 ω_{\max} は一般に電子のバンドエネルギー ε_k に依存するが、 $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ の場合は

$$\omega_{\max} = \min \left[vq - \frac{\hbar q^2}{2m}, \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_F}{\hbar} \right]$$

で与えられる。 ε_F はFermiエネルギーである。(3)式から分かるとおり、 λ_k は基本的に誘電応答によって決まる。誘電応答は対象とする物質固有であるため λ_k もまた物質固有である。それにもかかわらず、 λ_k がおおよそユニバーサルな傾向を示すのは、多くの固体中での電子を電子ガスとみなす近似が有効であることによる。この近似は、電子の運動エネルギーが非常に低い場合を除いて有効である。ついでながら、EELSにより誘電応答を求めることができることから、例えば高温超電導体である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

2.2. Work function

A potential barrier in a solid confines the valence electrons and keeps them from escaping at the surface. The height of this potential barrier is defined as the work function. Figure 6 presents an illustrated definition of the work function. For a metal, at $T = 0$ (T is the temperature), the work function ϕ simply equals the photoelectric threshold E_T , while at $T > 0$, due to the thermal broadening of the Fermi-Dirac distribution, E_T would be smaller than ϕ . For a semiconductor or insulator, the Fermi level is situated within the gap and one then has $E_T > \phi$, i.e., $E_T = E_A + E_g$. E_A is the electron affinity and E_g the energy gap.

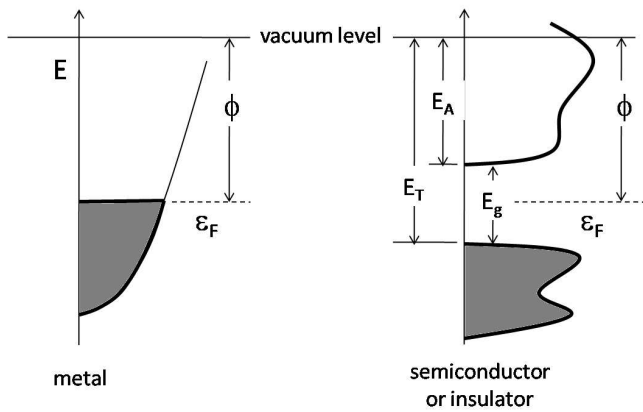


Fig. 6. Typical density of states of a metal (left) and a semiconductor or insulator (right). Definitions follow: the Fermi level ϵ_F , the work function ϕ , the photoelectric threshold E_T , the energy gap E_g , and the electron affinity E_A .

The quantum mechanical understanding of the work function incorporates a complicated many-body problem. However, in the simplest consideration that regards the surface charge distribution just as a continuation of the bulk case, the work function would be calculated by the difference $E_N - E_{N-1}$, where E_N is the ground state energy in the neutral state with N electrons and E_{N-1} the ground state energy in the state of charge $+e$ with $N-1$ electrons. This calculation usually results in the chemical potential μ , that is, $E_N - E_{N-1} = -\mu$. However, a real surface does not have the same charge distribution as the bulk. The difference introduces a surface charge layer with a dipole moment and finally the corresponding potential change D . Therefore, in this case, the work function ϕ is

$$\phi = -\mu + D \quad (4)$$

The potential drop or increase D due to the surface dipole moment contains the dependence of ϕ on the surface orientation. For example, depending on the spacing of lattice planes, ϕ decreases along the sequence (111)-(100)-(110) for the fcc structure [14]. Further, it is noted that general discussion about the work function should be distinguished between simple metals (without d-electrons), d-electron metals, and semiconductors or insulators, depending on the detailed spread of the electronic charges.

2.3. Photoionization cross section

The liberation of photoelectrons from atoms in a solid incorporates the electric dipole interaction Δ represented by $\Delta = (e/mc)\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$, where c is the speed of light, \mathbf{p} the electron momentum, and \mathbf{A} the vector potential, respectively. The transition amplitude of the dipole interaction is proportional to the dipole matrix element given by the initial state $|\Psi_i\rangle$ and the final state $|\Psi_f\rangle$ and determines the photoionization cross section. That is, one has

$$\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle \propto \langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle \cdot \mathbf{A} \quad (5)$$

Here $\Psi_i(\mathbf{r})$ would be the atomic wave function, i.e., $\Psi_{nl}(r)$ with its principal quantum number n and angular momentum quantum number l (or $\Psi_i(\mathbf{r})$ could also be the Bloch state for the valence electron of a metal). For a given subshell, $\Psi_f(\mathbf{r})$ is the continuum wave function, whose radial part $P_{E'l}(r)$ with $E > 0$ should satisfy the radial Schrödinger equation [15,16]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] P_{E'l}(r) = EP_{E'l}(r) \quad (6)$$

where

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

(Z is the atomic number, ϵ_0 the vacuum permittivity), and

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

and $l' = l \pm 1$ due to the dipole selection rule.

2.2. 仕事関数

価電子は表面から放出されないように、ポテンシャル障壁によって固体中に閉じ込められている。このポテンシャル障壁の高さが仕事関数と定義される。仕事関数の定義を模式的に示したのが図6である。金属の場合、 $T = 0$ (T は温度)では仕事関数 ϕ は単純に光電効果の閾値 E_T に一致し、 $T > 0$ ではFermi-Dirac分布のブロードニングのために E_T は ϕ よりも小さくなる。半導体や絶縁物では、Fermi準位がバンドギャップ中に位置するため、 $E_T > \phi$ 、すなわち $E_T = E_A + E_g$ となる。ここで E_A は電子親和力、 E_g はバンドギャップである。

仕事関数を量子論的に理解するには複雑な多電子効果を理解する必要がある。しかしながら、バルクの電荷分布が表面まで連続している最も単純な考察をすると、仕事関数は $E_N - E_{N-1}$ として計算できる。ここで E_N は電子数 N の中性状態にある基底状態のエネルギー、 E_{N-1} は電子数が $N-1$ で電荷の状態が $+e$ である基底状態のエネルギーである。この計算は通常化学ポテンシャル μ を与え、 $E_N - E_{N-1} = -\mu$ である。しかしながら、現実の表面はバルクと同じ電荷分布を持たない。その結果、電気双極子を持つ表面電荷層が形成され、結果的にポテンシャル D が生じる。それゆえ、この場合、仕事関数 ϕ は次式で与えられる。

$$\phi = -\mu + D \quad (4)$$

表面双極子モーメントによるポテンシャルの増減 D は ϕ の面指数依存性も含んでいる。例えば、格子面間隔に依存して、fcc構造の場合 ϕ は(111), (100), (110)の順に減少する[14]。さらに仕事関数に関する一般的な議論では、仕事関数が電子軌道の広がり方に依存していることから、d電子を持たない金属、d電子金属、半導体あるいは絶縁物で区別されていることを述べておく。

2.3. 光イオン化断面積

固体中での光電子の励起は、 $\Delta = (e/mc)\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ で表される電気双極子相互作用 Δ に依存する。ここで c は光速、 \mathbf{p} は電子の運動量、 \mathbf{A} はベクトルポテンシャルである。双極子相互作用による遷移の大きさは、始状態 $|\Psi_i\rangle$ と終状態 $|\Psi_f\rangle$ で与えられる双極子行列要素に比例し、光イオン化断面積を与える。すなわち、

$$\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle \propto \langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle \cdot \mathbf{A} \quad (5)$$

である。ここで $\Psi_i(\mathbf{r})$ は原子の波動関数で、主量子数 n と方位量子数 l で表される $\Psi_{nl}(r)$ (あるいは $\Psi_i(\mathbf{r})$ は金属の価電子に対するBloch波でもありうる)で与えられる。ある副殻に対して、 $\Psi_f(\mathbf{r})$ は連続的な波動関数で、その動径方向の波動関数 $P_{El}(r)$ ($E > 0$)は次のSchrödinger方程式を満たす[15,16]。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] P_{El}(r) = EP_{El}(r) \quad (6)$$

ここで双極子遷移の選択則により、

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

(Z は原子番号、 ϵ_0 は真空の誘電率)、

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

及び、 $l' = l \pm 1$ を満たす。

In Fig. 7, PES spectra of CuCl are provided with respect to various photon energies. At low photon energy, the state with low angular momentum has a large cross section because the low energy final state and the low angular momentum initial state can result in a large dipole matrix element in Eq. (5). By the same reasoning, for the high-energy final state, one can expect a large dipole matrix element for the state with the high angular momentum initial state. This argument can explain the trend of change in relative intensity between Cu 3d and Cl 3p in Fig. 7. The dependence of the dipole matrix element of PES would be a very useful property because it enables selection of a specific orbital by tuning the photon energy.

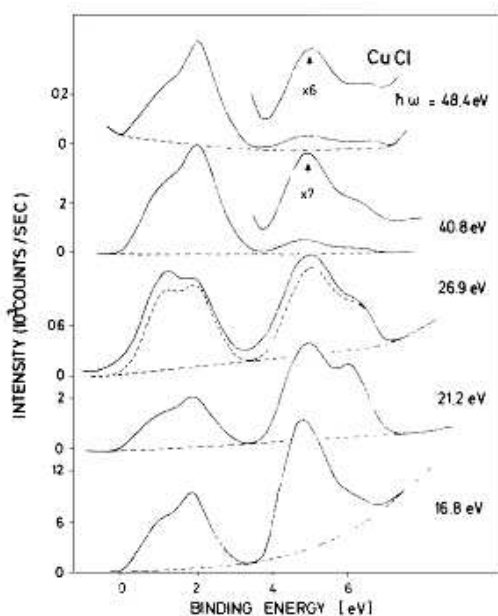


Fig. 7. PES of solid CuCl with respect to photon energies (from Ref. 17). The relative intensity of Cu 3d (left feature) and Cl 3p (right feature) changes drastically with photon energies.

2.4. Resolution-implemented spectra

The experimental PES spectra become broad within a certain size of energy window for several reasons. First, there is a thermal broadening corresponding to the width of the Fermi-Dirac distribution function $\sim 4k_B T$ at a finite temperature T . This is an unavoidable broadening. Second, an instrumental resolution should be considered, which is determined by several components of the experimental arrangement, for instance, the linewidth of the

light source (see Table I, e.g., 3 meV for He I and 830 meV for Al K_{α}) and the resolution specific to the analyzer.

Figure 8 shows a spectrum of Ag that has been obtained with a resolution slightly better than 20 meV (actually, about 18 meV). Thanks to advancements in the technologies of electronics and optics, such an instrumental resolution has improved greatly nowadays. The state-of-the-art resolution in laser-based PES is reported to be about 260 μeV [19]. In addition, there would be extrinsic effects such as the space charge effect and mirror charge effect, which give rise to the extra broadening. After escaping from the surface, the photoelectrons scatter each other by Coulomb interaction (space charge effect) and scatter the mirror charges in the sample (mirror charge effect) [20].

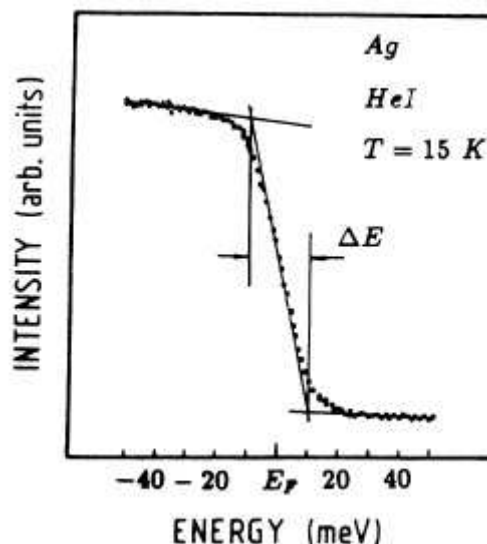


Fig. 8. PES spectrum near the Fermi level from a polycrystalline Ag at $T=15$ K with He I source ($h\nu=21.2$ eV) (from Ref. 18).

3. Theoretical description

In this section, we provide a simple view of conventional formalisms for the theoretical description of PES within the sudden approximation [21].

図7は、異なる光子のエネルギーでのCuClのPESを示している。(5)式において低エネルギーの最終状態と角運動量の小さい始状態が大きな重なりを持つため、光子のエネルギーが低い場合、角運動量の小さい状態が大きい双極子行列要素を持つ。同様の理由により、高エネルギーの終状態に対しては、角運動量の大きい始状態が大きな双極子行列要素をもつ。これらの議論によって、図7に見られるCu 3dとCl 3pの相対強度の変化の様子を説明できる。このようなPESの双極子行列要素の光子エネルギー依存性が存在するため、光子のエネルギーを調整することで任意の軌道を選択して励起できることから、PESにおいてこの光子エネルギー依存性は非常に有効な特性である。

2.4. PES スペクトルの分解能

実験的に得られるPESのエネルギースペクトルは、いくつかの原因によってブロードとなる。まず、有限の温度 T におけるFermi-Dirac分布の幅 $\sim 4k_B T$ によって熱的なブロードニングがおきる。これは避けることのできないブロードニングである。二番目に、装置の分解能を考慮しなければならない。これはいくつかの実験的要因によって決まり、例えば光源の線幅(表1を参照。例えばHe Iで3 meV, Al K_{α} で830 meV。)や分析器特有の分解能などである。図8に示したAgのPESは、20 meVを少し超える(実際には約18 meV)分解能でスペクトルが得られていることを示している。電気・電子工学と光学の進歩により、近年では装置の分解能が著しく向上している。レーザーを光源として用いたPESにおける最新の分解能として約260 μeV が報告されている[19]。加えて、空間電荷効果や鏡像電荷効果など外的要因によってもブロードニングがおきている。表面から放出された光電子はCoulomb相互作用によって互いに散乱を受け(空間電荷効果)、また試料中の鏡像電荷によっても散乱を受ける(鏡像電荷効果)[20]。

3. 理論的取り扱い

本章では、突然近似[21]の範疇でのPESの理論的取り扱いに対する一般的な定式化について概説する。

3.1. Sudden approximation

In the sudden approximation [21], the word “*sudden*” means that the photoelectron is suddenly created in the detector without affecting the other electrons of the sample. It is essential to note that the photoemission can be described as two independent (non-interfering) processes within the sudden approximation, i.e., the transition from an initial state to the final photoelectron (single electron) state and the many-body response of the $N-1$ electron system with the photohole left behind, i.e., the shake-up or intrinsic loss. Mathematically, the key of the sudden approximation can be written as

$$|N-1, s, k\rangle = |k\rangle |N-1, s\rangle \quad (7)$$

for the final state of the whole system; $|k\rangle$ is the single-electron state describing the photoelectron, i.e., the time-inverted LEED state (LEED stands for low energy electron diffraction) with the scattering state boundary condition [22], and $|N-1, s\rangle$ indicates the remaining $N-1$ electron system in the state s . This approximation neglects the interaction between the photoelectron and the remaining solid, i.e., the extrinsic loss.

It is very important to ask when the sudden approximation would be valid. It might be argued that, in the high energy limit, the photoelectron and the remaining $N-1$ electrons could be distinguished and the exchange between them neglected, so that Eq. (7) would be finally satisfied. However, this is only half of the true argument. Rigorously speaking, the sudden approximation can never be valid in an infinite solid. At very high energies, the extrinsic scattering rates go to zero, but at the same time the mean free path goes to infinity. Therefore, we come to have a finite contribution from the extrinsic loss even at infinitely high energy [23]. That is, if we are interested in the detailed line shape of the PES spectrum, we should go beyond the sudden approximation. Nevertheless, the spectral function obtained within the sudden approximation is commonly used to interpret photoemission experiments because it is still valid in understanding the peak structures (mainly, peak positions) of PES. Therefore, we keep within the sudden approximation unless mentioned otherwise.

3.2. Fermi's golden rule

The photocurrent produced from PES can be obtained from the scattering theory [24], which is proportional to the transition probability from Fermi's golden rule expression,

$$J(k, \omega) = \sum_s |\langle N-1, s, k | \Delta | N \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_k - \varepsilon_s) \quad (8)$$

E_k is the kinetic energy of the photoelectron, $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, and ε_s is the excited energy of the remaining solid measured from the initial ground state as $\varepsilon_s = E(N-1, s) - E(N, 0)$. $\hbar\omega$ is the photon energy. Δ is the dipole interaction (or optical transition) operator that appears in section 2.3,

$$\Delta = \sum_{i,j} \langle i | \Delta | j \rangle c_i^+ c_j$$

where c_i^+ and c_j are the electron creation and annihilation operators, respectively, and i and j are the state indices. For the noninteracting case, we have

$$|N-1, s, k\rangle = c_k^+ c_s |N\rangle$$

with the index s for an occupied one-electron state and

$$\langle N-1, s, k | \Delta | N \rangle = \sum_{i,j} \Delta_{i,j} \langle N | c_s^+ c_k c_i^+ c_j | N \rangle$$

and finally

$$J(k, \omega) = \sum_s |\langle k | \Delta | s \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_k - \varepsilon_s) \quad (9)$$

$\langle k | \Delta | s \rangle$ corresponds to the dipole matrix element discussed in section 2.3.

To go beyond the noninteracting theory, we return to Eq. (8). Within the sudden approximation, we note

$$\langle N-1, s, k | \Delta | N \rangle = \sum_j \langle N-1, s | \langle k | \Delta | j \rangle c_j | N \rangle$$

and, from Eq. (8), $J(k, \omega)$ becomes

$$J(k, \omega) = \sum_s \left| \sum_j \langle k | \Delta | j \rangle \langle N-1, s | c_j | N \rangle \right|^2 \times \delta(\hbar\omega - E_k - \varepsilon_s) \quad (10)$$

Defining the single-particle spectral function $A_{ij}(\bar{\omega})$ as

$$A_{ij}(\bar{\omega}) = \sum_s \langle N-1, s | c_i | N \rangle \langle N | c_j^+ | N-1, s \rangle \delta(\bar{\omega} + \varepsilon_s) \quad (11)$$

3.1. 突然近似

突然近似[21]において，“突然”とは光電子が試料内の他の電子の影響を受けることなく突然検出器内に生成されることを意味する。突然近似においては，光電子放出は2つの独立な（干渉しない）過程で記述されることを述べておく必要がある。2つの過程とは，始状態から光電子が1つ存在する終状態への遷移と，固体中に残った正孔に対する $N-1$ 電子系の多体応答，即ち，シェイクアップあるいは intrinsic なエネルギー損失過程である。数学的には，突然近似の終状態は次式で与えられる。

$$|N-1, s, k\rangle = |k\rangle |N-1, s\rangle \quad (7)$$

ここで $|k\rangle$ は光電子を記述する一電子状態，すなわち散乱状態の境界条件を満たす時間反転した低速電子回折 (LEED: low-energy electron diffraction) 状態である[22]。 $|N-1, s\rangle$ は s 状態にある残った $N-1$ 電子系を表している。この近似では，光電子と残った固体中電子との相互作用，すなわち，extrinsic なエネルギー損失過程を無視している。

どのような条件で突然近似が妥当であるかを理解しておくことが重要である。光電子のエネルギーが高く，光電子と残った $N-1$ 電子を区別でき，それらの間の交換相互作用を無視できるような場合であれば，(7)式が満たされると考えられる。しかしながら，このような議論は事実を半分までしか記述しない。厳密に言うと，突然近似は無限の大きさを持つ固体では成立しない。非常に高いエネルギーでは，extrinsic な散乱確率はゼロとなるが，それと同時に平均自由行程が無限大となる。それゆえ，たとえ無限に高いエネルギーとしても extrinsic なエネルギー損失が有限の寄与を持つことになる[23]。それは，もし PES の詳細なラインシェイプを調べる場合は突然近似を超える取り扱いが必要であることを意味している。それにも関わらず，光電子実験で得られたスペクトルを説明するために，突然近似によって得られたスペクトル形状が用いられている。これは，PES のピーク形状（主にピーク位置）を理解する上で，突然近似で得られる結果がある程度正しいためである。それゆえ，突然近似が好んで用いられている。

3.2. Fermi の黄金則

PES によって流れる光電流は散乱理論[24]から求めることができ，Fermi の黄金則から得られる遷移

確率に比例する。

$$J(k, \omega) = \sum_s \left| \langle N-1, s, k | \Delta | N \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_k - \varepsilon_s) \quad (8)$$

$E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ は光電子の運動エネルギー， $\hbar\omega$ は光子のエネルギー， ε_s は $\varepsilon_s = E(N-1, s) - E(N, 0)$ で与えられ，始状態の基底状態から測った残った固体の励起エネルギーを意味する。 Δ は 2.3 節でも示した双極子相互作用（あるいは光学遷移）演算子で

$$\Delta = \sum_{i,j} \langle i | \Delta | j \rangle c_i^+ c_j$$

と表される。ここで c_i^+ 及び c_j は電子の生成及び消滅演算子であり， i と j は状態を表す指標である。相互作用しない場合，1 電子状態が占有されたことを表す s を用いて

$$|N-1, s, k\rangle = c_k^+ c_s |N\rangle$$

と得られ，

$$\langle N-1, s, k | \Delta | N \rangle = \sum_{i,j} \Delta_{i,j} \langle N | c_s^+ c_k c_i^+ c_j | N \rangle$$

であることから，次式が得られる。

$$J(k, \omega) = \sum_s \left| \langle k | \Delta | s \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_k - \varepsilon_s) \quad (9)$$

$\langle k | \Delta | s \rangle$ は 2.3 節で述べた双極子行列要素に相当する。相互作用のない理論的取り扱いから一歩進むために，(8)式へ戻る。突然近似の範疇で

$$\langle N-1, s, k | \Delta | N \rangle = \sum_j \langle N-1, s | \langle k | \Delta | j \rangle c_j | N \rangle$$

と書け，(8)式より $J(k, \omega)$ は

$$J(k, \omega) = \sum_s \left| \sum_j \langle k | \Delta | j \rangle \langle N-1, s | c_j | N \rangle \right|^2 \times \delta(\hbar\omega - E_k - \varepsilon_s) \quad (10)$$

と書ける。一粒子スペクトル関数 $A_j(\bar{\omega})$ を次のように定義すると，

$$A_j(\bar{\omega}) = \sum_s \langle N-1, s | c_i | N \rangle \langle N | c_j^+ | N-1, s \rangle \delta(\bar{\omega} + \varepsilon_s) \quad (11)$$

we can reexpress $J(k, \omega)$

$$J(k, \omega) = \sum_{i,j} \langle k | \Delta | i \rangle A_{ij}(E_k - \hbar\omega) \langle j | \Delta | k \rangle \quad (12)$$

It is a common level of approximation to put $\langle k | \Delta | i \rangle \approx \Delta_k$ and to have

$$J(k, \omega) = |\Delta_k|^2 \sum_{i,j} A_{ij}(E_k - \hbar\omega)$$

In particular, for a core level, i.e., $i = j = b$, without any approximation, we have

$$J(k, \omega) = |\Delta_k|^2 A(E_k - \hbar\omega)$$

with $\Delta_k = \langle k | \Delta | b \rangle$ and

$$A(\bar{\omega}) = \sum_s \left| \langle N-1, s | c_b | N \rangle \right|^2 \delta(\bar{\omega} + \varepsilon_s)$$

Here we find that the single-particle spectral function would be a central quantity in understanding the photocurrent by PES. The single-particle spectral function can be calculated by the well-defined and sophisticated mathematical formalism called the single-particle Green's function.

3.3. Single-particle Green's function

We introduce the single-particle Green's function at $T=0$ which is defined by [25]

$$G_{ij}(\tau) = -i \langle N | \bar{T} [c_i(\tau) c_j^+] | N \rangle \quad (13)$$

where $c_i(\tau) = e^{H\tau} c_i e^{-H\tau}$ (τ is the time and H the Hamiltonian of the system) and $c_j^+ = c_j^+(0)$ and \bar{T} is the time-ordering operator, i.e.,

$$\bar{T} [c_i(\tau) c_j^+] = -c_j^+ c_i(\tau) \Theta(-\tau) + c_i(\tau) c_j^+ \Theta(\tau)$$

with the Heaviside step function $\Theta(\tau)$. If we insert a complete set of eigenstates between $c_i(\tau)$ and c_j^+ in Eq. (13) and take the Fourier transformation of $G_{ij}(\tau)$ in the time domain from $G_{ij}(\bar{\omega}) = \int d\tau G_{ij}(\tau) e^{i\bar{\omega}\tau}$, we have the resulting $G_{ij}(\bar{\omega})$

$$\begin{aligned} G_{ij}(\bar{\omega}) &= \sum_s \frac{\langle N-1, s | c_i | N \rangle \langle N | c_j^+ | N-1, s \rangle}{\bar{\omega} + \varepsilon_s - i0^+} \\ &+ \sum_t \frac{\langle N | c_i | N+1, t \rangle \langle N+1, t | c_j^+ | N \rangle}{\bar{\omega} - \varepsilon_t + i0^+} \quad (14) \\ &= G_{ij}^<(\bar{\omega}) + G_{ij}^>(\bar{\omega}) \end{aligned}$$

where $\varepsilon_s = E(N-1, s) - E(N, 0)$ and $\varepsilon_t = E(N+1, t) - E(N, 0)$.

We find that $\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{ij}^<(\bar{\omega})]$ is the same as $A_{ij}(\bar{\omega})$ for

the occupied states, Eq. (11), whereas $-\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{ij}^>(\bar{\omega})]$

would give the single-particle spectral function for the unoccupied states. In inverse photoelectron emission spectroscopy (IPES), an electron impinges on the sample and decelerates by emitting photons and eventually falls to an empty (unoccupied) final states (see Fig. 9). Therefore, the single-particle spectral function for the unoccupied states could be directly compared with IPES.

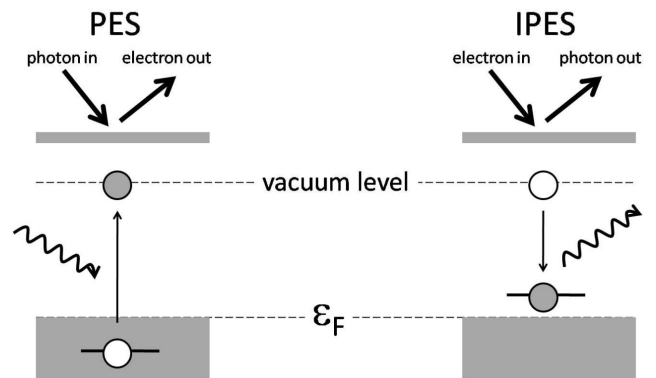


Fig. 9. PES and IPES. IPES probes unoccupied states by adding an electron and creating a negative ion state.

$J(k, \omega)$ は次式で与えられる.

$$J(k, \omega) = \sum_{i,j} \langle k | \Delta | i \rangle A_{ij}(E_k - \hbar\omega) \langle j | \Delta | k \rangle \quad (12)$$

$\langle k | \Delta | i \rangle \approx \Delta_k$ とおくのは一般的な近似であり, その結果次式が得られる.

$$J(k, \omega) = |\Delta_k|^2 \sum_{i,j} A_{ij}(E_k - \hbar\omega)$$

特に, 内殻準位, すなわち $i=j=b$ に対しては近似なしに次式が得られる.

$$J(k, \omega) = |\Delta_k|^2 A(E_k - \hbar\omega)$$

ここで $\Delta_k = \langle k | \Delta | b \rangle$ であり,

$$A(\bar{\omega}) = \sum_s \left| \langle N-1, s | c_b | N \rangle \right|^2 \delta(\bar{\omega} + \varepsilon_s)$$

である. ここで, 一粒子スペクトル関数が PES による光電子電流を理解する上で最も重要な量であることが分かる. 一粒子スペクトル関数は, 一粒子 Green 関数と呼ばれる複雑ではあるが明確に定義された数学的取り扱いによって計算することができる.

3.3. 一粒子グリーン関数

次式で定義される $T=0$ での一粒子 Green 関数[25]を導入する.

$$G_{ij}(\tau) = -i \langle N | \bar{T} [c_i(\tau) c_j^+] | N \rangle \quad (13)$$

ここで $c_i(\tau) = e^{H\tau} c_i e^{-H\tau}$ (τ は時間, H は系のハミルトニアン), $c_j^+ = c_j^+(0)$ である. \bar{T} は時間順序演算子で Heaviside ステップ関数 $\Theta(\tau)$ を用いて

$$\bar{T} [c_i(\tau) c_j^+] = -c_j^+ c_i(\tau) \Theta(-\tau) + c_i(\tau) c_j^+ \Theta(\tau)$$

と与えられる. (13)式の $c_i(\tau)$ と c_j^+ の間に固有状態の完全なセットを代入し, 時間に関して $G_{ij}(\tau)$ の

Fourier 変換 $G_{ij}(\bar{\omega}) = \int d\tau G_{ij}(\tau) e^{i\bar{\omega}\tau}$ を行うと, $G_{ij}(\bar{\omega})$ と

して次式が得られる.

$$\begin{aligned} G_{ij}(\bar{\omega}) &= \sum_s \frac{\langle N-1, s | c_i | N \rangle \langle N | c_j^+ | N-1, s \rangle}{\bar{\omega} + \varepsilon_s - i0^+} \\ &+ \sum_t \frac{\langle N | c_i | N+1, t \rangle \langle N+1, t | c_j^+ | N \rangle}{\bar{\omega} - \varepsilon_t + i0^+} \quad (14) \\ &= G_{ij}^<(\bar{\omega}) + G_{ij}^>(\bar{\omega}) \end{aligned}$$

ここで $\varepsilon_s = E(N-1, s) - E(N, 0)$, $\varepsilon_t = E(N+1, t) -$

$E(N, 0)$ である. $\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{ij}^<(\bar{\omega})]$ が(11)式で示した占有状態に対する $A_{ij}(\bar{\omega})$ と同じであることがわかる. 一方,

$-\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{ij}^>(\bar{\omega})]$ は非占有状態に対する一粒子スペクトル関数を与える.

逆光電子分光法 (IPES) では, 試料へ照射された電子が光子を放出することで減速され, 空準位 (非占有) を持つ終状態にトラップされる (図 9 参照). それゆえ, 非占有状態に対する一粒子スペクトル関数は IPES と直接比較することが可能である.

In a different way from the derivation of Eq. (14), one can reach the Green's function by the many-body perturbative expansion starting from the noninteracting Green's function $G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega})$, where \bar{k} is an index for the occupied single electron state (we use \bar{k} in order to distinguish from the photoelectron wave vector k). $G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega})$ is given by $G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega}) = \frac{1}{\bar{\omega} + \varepsilon_{\bar{k}} - i0^+}$ with the single electron orbital energy $\varepsilon_{\bar{k}}$. Its spectral function is simply $A_0(\bar{k}, \bar{\omega}) = \frac{1}{\pi} \text{Im}[G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega})] = \delta(\bar{\omega} + \varepsilon_{\bar{k}})$. The Green's function reached in this way would be physically intuitive in defining the quasiparticle. The quasiparticle has a finite lifetime in contrast to the true particle with the infinite lifetime. One could formally extend the Green's function to the interacting case by the perturbation expansion from $G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega})$ [25],

$$G^<(\bar{k}, \bar{\omega}) = \frac{1}{\bar{\omega} + \varepsilon_{\bar{k}} - \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})} \quad (15)$$

by introducing the complex self-energy $\Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})$, even if the exact form of self-energy is not known. The self-energy then includes all the interaction effects. The spectral function $A(\bar{k}, \bar{\omega})$ becomes

$$A(\bar{k}, \bar{\omega}) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})}{[\bar{\omega} + \varepsilon_{\bar{k}} - \text{Re} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})]^2 + \text{Im} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})^2} \quad (16)$$

We can find that $\text{Re} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})$ determines the renormalization of the peak position (the quasi-particle energy) and $\text{Im} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})$ the width of the peak (its inverse gives the lifetime of the quasiparticle) of PES.

4. PES-based applications

Nowadays, PES has wide practical applications in diverse forms for the investigation of, e.g., chemical properties, chemical analysis, determination of the electronic structure of the bulk or surface. In this section, we introduce various examples of PES-based applications.

4.1. ESCA

One of the most obvious properties to study in PES is the core level energy ε_c . The value of ε_c varies depending on the chemical environment of the atom that is excited. For example, the 2p level of Al has a binding energy of 72.6 eV in Al metal and 75.3 eV in Al_2O_3 [26]. This shift of 2.7 eV is the typical chemical shift. Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) has been developed for the accurate analysis of the chemical shift through the core level PES [27], for which Kai Siegbahn was awarded the Nobel Prize in 1981.

There are two important points to be clarified through the chemical shift. First, the chemical shift can be used to identify the chemical environments of an element by comparison with the binding energies of a set of reference compounds involving the same element. Second, the chemical shift can help our understanding of the underlying physical and chemical information affecting the binding energy. Here we provide a simple example of what we can learn from the chemical shift. As shown in Fig. 10, the chemical shift between a metal and its oxide very often serves to monitor the surface cleanliness. That is, the presence of the chemically shifted metal oxide line (to higher binding energy) usually proves oxidation of the surface. In Li metal, the 2s valence electron partially screens the nuclear potential from the $1s^2$ shell. In Li_2O , however, the outer 2s electron of Li is participating in the covalent bonding with O. This makes the Li 1s level more tightly bound in Li_2O than in Li metal and leads to a shift to the higher binding energy of Li 1s level of Li_2O .

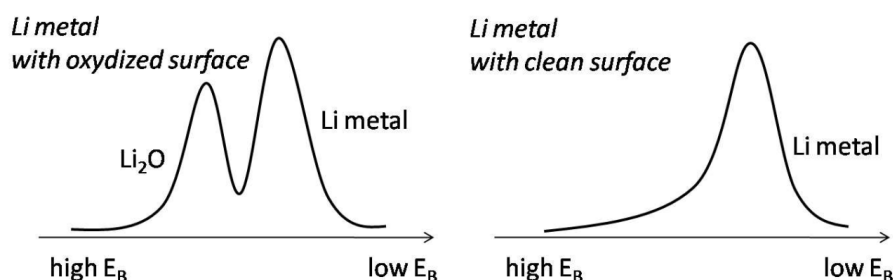


Fig. 10. Schematic drawing of Li 1s core level PES spectrum for Li metal with an oxidized and clean surface.

(14)式を導出したのとは異なる方法で、相互作用のない Green 関数 $G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega})$ から始まる多体摂動展開によっても Green 関数を導くことができる。ここで \bar{k} は占有された一電子状態に対する指標である（ここでは光電子の波数ベクトルの大きさ k と区別するために \bar{k} を用いる）。 $G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega})$ は一電子軌道エネルギー $\varepsilon_{\bar{k}}$ を用いて $G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega}) = \frac{1}{\bar{\omega} + \varepsilon_{\bar{k}} - i0^+}$ と表される。そのスペクトル関数は単純に $A_0(\bar{k}, \bar{\omega}) = \frac{1}{\pi} \text{Im}[G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega})] = \delta(\bar{\omega} + \varepsilon_{\bar{k}})$ である。このように求めた Green 関数は、擬粒子を定義すると言う点で物理的に直感的なものである。現実の粒子が無限の寿命を持つのにに対して、擬粒子は有限の寿命を持つ。 $G_0^<(\bar{k}, \bar{\omega})$ から摂動展開することで[25]、複素自己エネルギー $\Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})$ の正確な関数形が未知の場合でも自己エネルギーを導入することで、Green 関数を相互作用する場合へ正確に拡張することができる。

$$G^<(\bar{k}, \bar{\omega}) = \frac{1}{\bar{\omega} + \varepsilon_{\bar{k}} - \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})} \quad (15)$$

自己エネルギーは全ての相互作用効果を含んでいる。スペクトル関数 $A(\bar{k}, \bar{\omega})$ は次式のようになる。

$$A(\bar{k}, \bar{\omega}) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})}{[\bar{\omega} + \varepsilon_{\bar{k}} - \text{Re} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})]^2 + \text{Im} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})^2} \quad (16)$$

$\text{Re} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})$ によって PES のピーク位置の規格化（擬粒子のエネルギー）、 $\text{Im} \Sigma(\bar{k}, \bar{\omega})$ によって PES のピークの幅（その逆数が擬粒子の寿命）が決まることが分かる。

4. PES に基づいた分析法

PES は現在、バルクや表面の化学的特性や化学分析、電子構造などを調べる手法として広く用いられている。本章では、PES に基づいた各種分析法の例について紹介する。

4.1. ESCA

PES によって得られる最も重要な情報は内殻結合エネルギー ε_c である。 ε_c の値は、光電子を放出する原子の化学結合状態に依存して変化する。例えば、Al の 2p 準位は Al 金属中では 72.6 eV の結合エネルギー

を持ち、 Al_2O_3 中では 75.3 eV である[26]。この 2.7 eV のシフトは典型的な化学シフトである。ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis, あるいは XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) は内殻準位 PES の化学シフトを正確に分析するために開発された[27]、Kai Siegbahn には 1981 年に Nobel 賞が授与されている。

化学シフトから明らかとなる重要な情報として次の 2 つが挙げられる。1 つ目は、化学シフトは、ある元素について、その元素を含む多数の参照化合物からの光電子ピークの結合エネルギーと比較することで、その元素の化学結合状態を決定することができる点である。2 点目は、結合エネルギーに影響を与えている物理的・化学的情報を化学シフトから理解できる点である。ここで、化学シフトから得られる情報の例を示す。

図 10 に示すように、金属と酸化物の間の化学シフトは、しばしば表面の清浄度の指標として用いられる。（高結合エネルギー側へ）化学シフトした金属酸化物のピークが存在することは、一般に表面の酸化を意味する。Li 金属の場合、 $1s^2$ 殻が感じる原子殻のポテンシャルを 2s 価電子が部分的に遮蔽している。しかしながら Li_2O では、Li の外殻である 2s 軌道の電子が酸素原子との結合に寄与する。そのため Li_2O の状態にある Li の 1s 準位は金属 Li 状態に比べて、より強く原子核に結合されることになり、その結果、 Li_2O の Li 1s 準位の結合エネルギーは高エネルギー側へシフトすることになる。

4.2. PEEM

Electron microscopy greatly contributes to the understanding of dynamical processes at the surface such as adsorption, film growth, strain relief, chemical reactions, or phase transition under UHV. Photoemission electron microscopy (PEEM) is one of the widely used electron microscopies together with low-energy electron microscopy (LEEM). PEEM records the local variation of electrons emitted from a sample by the photoemission process. Therefore, PEEM provides element-specific surface mapping in contrast to LEEM. LEEM is not generally element specific.

Depending on the kinetic energy of the detected photoelectron, a few different modes of PEEM would be considered [28]: (i) Slow inelastically scattered electrons with kinetic energies close to 0 eV (actually, secondary electrons), usually excited by UV light, provides the local work function variations. (ii) An x-ray source causes the emission of photoelectrons from specific atomic core levels, thereby providing direct information about the spatial distribution of the specific element or states. (iii) An intermediate photon source creates a different imaging by photoelectrons emitted from the valence band.

One example of PEEM (or LEEM) measurement is provided in Fig. 11. In Fig. 11(a), atomic steps and islands (elements are not distinguishable) are imaged as dark patches. In Fig. 11(b), due to local work function differences, the Au-covered area and the Ru substrate is imaged differently. In this case, the unique identification of the different surface is not yet available even if some distinguishable distribution of several elements is noticed. In Fig. 11(c), the photoelectron from Au $4f_{7/2}$ core level is imaged by the x-ray source. This image produces a direct map of the Au-covered area (bright patches).

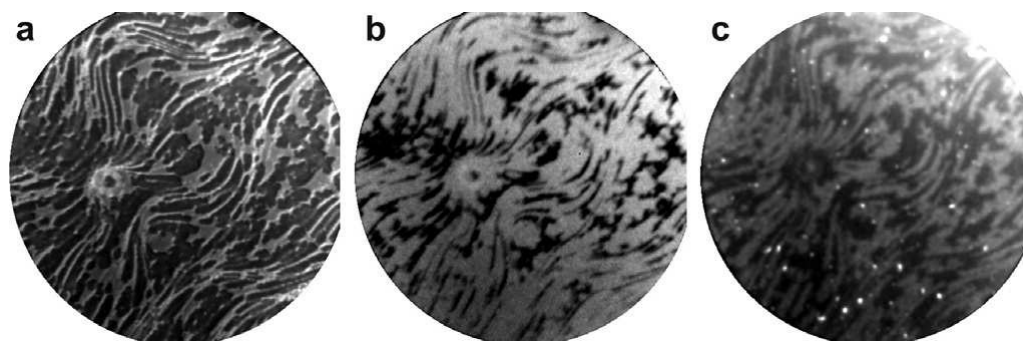


Fig. 11. Comparison of images produced by LEEM and PEEM of a submonolayer of Au on Ru(0001) (from Ref.28). (a) LEEM ($E_k = 6.5$ eV) (b) PEEM using secondary electrons ($E_k \approx 0$ eV) (c) X-ray PEEM with Au $4f_{7/2}$ core level ($E_k = 28.6$ eV).

4.3. PED or EXAFS

The photoexcited electrons are scattered on their ways through the crystal to the surface by the crystal potential, which leads to intensity modulation mainly as a function of the photoelectron detection angle (or crystal orientation). The spectroscopic method to measure such intensity modulations is photoelectron diffraction (PED). PED could be described as a scattering problem. The electron wave monitored by the detector is composed of primary photoelectron waves (the same as the photoelectron wave from an isolated atom) and a number of secondary scattered waves from other atoms in the crystal (see Fig. 12), which interfere with each other. PED finally gives information related to the coordination environment of atoms in the crystal.

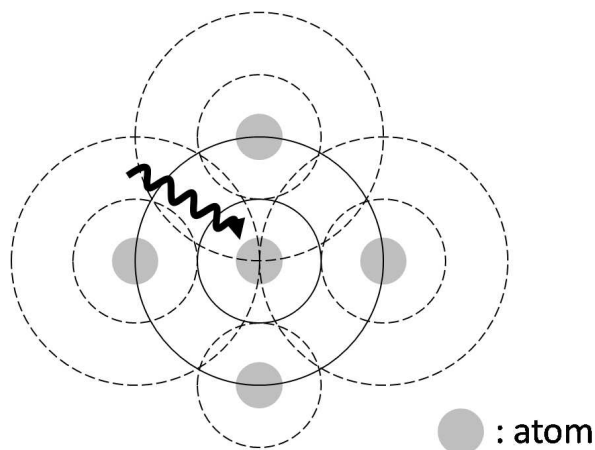


Fig. 12. Schematic drawing of the real-space diagram in PED or EXAFS. The solid line is the primary photoelectron wave and the dashed line the secondary scattered wave from the surrounding atoms.

4.2. PEEM

電子顕微鏡は、UHV 環境下にある固体表面で起こる吸着、薄膜成長、応力緩和、化学反応、あるいは相転移などのダイナミックな過程を理解する手法として広く用いられている。光電子顕微鏡 (PEEM: photoemission electron microscopy) は、低速電子顕微鏡 (LEEM: low-energy electron microscopy) と合わせて、最も広く用いられている電子顕微鏡の一つである。PEEM は光電効果によって試料表面から放出される電子の局所的な変化を観察する手法である。そのため PEEM の方が、LEEM よりも元素に依存した表面のマッピング像が得られる。LEEM では一般に元素に依存した像とはならない。

PEEM では、検出する光電子の運動エネルギーに依存して、次に示すいくつかのモードでの観察が可能である[28]。(i) 一般に紫外光で励起された後に非弾性的に散乱されてほぼ 0 eV のエネルギーを持つ低速電子 (実際には二次電子) は局所的な仕事関数の分布を反映した像を形成する。(ii) X 線励起の光電子は特定の内殻準位から放出されるため、元素、あるいは状態分布を反映した像が得られる。(iii) 中間のエネルギーを持つ光源で励起した場合は価電子帯から放出された光電子によって異なる像を形成する。

図 11 に PEEM (あるいは LEEM) 測定の一例を示す。図 11(a) は原子ステップとアイランド (元素は区別できない) が暗いパッチ構造として観察されている。図 11(b) では、局所的な仕事関数の差のために Ru 基板と Au で被覆された領域が異なるコントラストで観察されている。この場合、いくつかの元素の区別可能な分布がある程度わかっていたとしても、異なる表面を完全に認識することは出来ない。図 11(c) は X 線励起の Au 4f_{7/2} 内殻準位の光電子によるマッピングを示している。この像では Au で被覆された領域 (明るいパッチ構造) が直接マッピングされている。

4.3. 光電子回折あるいは拡張 X 線吸収端微細構造

結晶内で生成された光電子は表面から放出されるまでの間に結晶ポテンシャルによって散乱を受け、その結果、主に光電子の検出角度 (あるいは結晶方位) の関数として強度の変調を受ける。そのような強度の変調を測定する手法を光電子回折 (PED: photoelectron diffraction) と言う。PED は一般的に散乱問題として取り扱われる。検出器で検出される電子波は、一次の光電子波 (孤立した単原子からの光電子波と同じ) と結晶中の他の原子から放出された

二次散乱波によって構成されており (図 12 参照)、これらは互いに干渉する。PED は結晶中の原子の周囲の原子配置に関する情報をもたらす。

Another method, similar to PED, for obtaining the local structural information is extended x-ray absorption fine structure (EXAFS), which is used to measure the fine structure in the x-ray absorption coefficient in a wide range (typically, 500 - 1000 eV) from an absorption edge. On the other hand, the x-ray absorption in a narrow range (typically, < 50 eV) from an edge is usually called x-ray absorption spectroscopy (XAS) or x-ray absorption near edge structure (XANES). X-ray absorption in the usual range of EXAFS is dominated by photoelectron absorption [30]. Just as in PED, the primary wave and the secondary waves scattered from the surrounding atoms are finally superposed (see Fig. 12). In Fig. 13, the weak oscillatory wiggles above the Cu K absorption edge are shown for Cu metal, which is in fact called EXAFS. The EXAFS function $\chi(k)$ transformed from $\chi(E)$ by a relation of $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ can give the coordination information of surrounding atoms through its Fourier transformation.

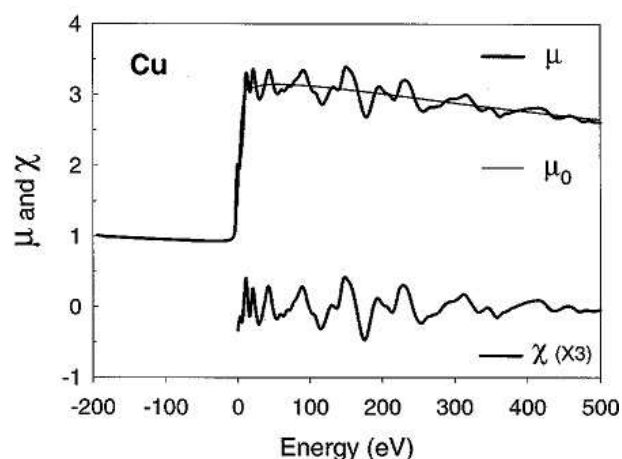


Fig. 13. X-ray absorption coefficient $\mu(E)$ with a smooth background $\mu_0(E)$ and EXAFS function $\chi(E)$ for Cu K edge (from Ref. 29). $E = 0$ is set to be the absorption edge. $\chi(E)$ is given by $\chi(E) = \{\mu(E) - \mu_0(E)\} / \mu_0(0)$.

5. Summary

Photoemission electron spectroscopy (PES) has been already established as one of the most fundamental probes in the materials science field but is still under rapid development because of continuing improvement in supporting technologies and the emergence of new scientific needs. Fundamental concepts of theory and experiment are well understood. In this paper, as the first

issue of a series of tutorial reviews of PES, we have reviewed these fundamental concepts of PES from theoretical and experimental points of view, together with a historical overview. Finally, we have briefly introduced some PES-based variant applications that have recently become important in materials research.

6. Acknowledgement

We acknowledge Prof. Goro Mizutani for encouraging this review work on photoemission spectroscopy. We also acknowledge Dr. Yukiko Yamada-Takamura and Dr. SangWook Han for reading the manuscript. This work was supported by Special Coordination Funds for Promoting Science and Technology from MEXT, Japan.

PEDと同様に局所的な原子配列情報が得られる手法がある。拡張 X 線吸収端微細構造 (EXAFS: extended x-ray absorption fine structure) では、吸収端からの広いエネルギー範囲 (典型的に 500~1000 eV) における X 線吸収係数に見られる微細構造を測定する。一方、吸収端からの狭いエネルギー範囲 (一般に <50 eV) の X 線吸収を測定する場合は、X 線吸収分光法 (XAS: X-ray absorption spectroscopy) あるいは X 線吸収端微細構造 (XANES: X-ray absorption near edge structure) と呼ばれる。EXAFS の通常のエネルギー範囲における X 線吸収では光電子吸収が支配的である[30]。ちょうど PED のように、一次光電子波と周囲の原子で散乱された二次光電子波の重ね合わせが起きる (図 12 参照)。

図 13 は、金属 Cu に対して得られた Cu K 吸収端に見られる弱い振動構造を示しており、これが EXAFS である。 $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ の関係を用いた EXAFS 関数 $\chi(E)$ の変換により得られる $\chi(k)$ を Fourier 変換することで、周囲の原子の配置に関する情報が得られる。

5. まとめ

光電子分光法 (PES: photoemission electron spectroscopy) は、物質科学分野における基礎的な分析法の一つとしてすでに確立されているが、周辺技術の発展に伴い、現在でも急速に発展しており、科学的な新たなニーズが生まれている。理論及び実験の基礎的な概念はよく理解されている。本稿では、PES のチュートリアルレビューの連載の 1 回目として、歴史的背景に加えて、理論及び実験の両面からの PES の基礎的な概念について概説した。最後に、近年の物質研究において重要となっている PES を基礎とする様々な応用について紹介した。

6. 謝辞

光電子分光に関する本稿の執筆を提案していただいた Prof. Goro Mizutani に感謝いたします。また本稿をチェックしていただいた Dr. Yukiko Yamada-Takamura 並びに Dr. SangWook Han にも感謝いたします。本稿は文部科学省からの補助のもと執筆いたしました。

7. References

- [1] H. Hertz, *Ann. Phys. Chem.* **31**, 983 (1887).
- [2] A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, 132 (1905).
- [3] M. Cardona and L. Ley (eds.), *Photoemission in Solids I* (Springer, Berlin, 1978).
- [4] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1996).
- [5] W. Schattke and M. A. Van Hove (eds.), *Solid-State Photoemission and Related Methods* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- [6] F. Reinert and S. Hüfner, *New J. Phys.* **7**, 97 (2005).
- [7] J. D. Koralek, J. F. Douglas, N. C. Plumb, Z. Sun, A. V. Fodorov, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. T. Cundiff, Y. Aiura, K. Oka, H. Eisaki, and D. S. Dessau, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017005 (2006).
- [8] K. H. Frank and U. Karlson, in *Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data*, ed. by A. Goldmann and E. E. Koch (Springer, Berlin, Heidelberg, 1989).
- [9] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum, New York, 1996).
- [10] C. O. Almbladh and L. Hedin, in *Handbook on Synchrotron Radiation*, ed. by E. E. Koch (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [11] G. A. Sormorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces* (Ithaca: Cornell University Press, 1981).
- [12] M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding, and J. C. Campuzano, *Phys. Rev. B* **59**, 11191 (1999).
- [13] L. Hedin and J. D. Lee, *Phys. Rev. B* **64**, 115109 (2001).
- [14] S. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941).
- [15] C. T. Manson and J. W. Cooper, *Phys. Rev.* **165**, 126 (1968).
- [16] J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [17] A. Goldmann, J. Tajeda, N. J. Shevchik, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **10**, 4388 (1974).
- [18] F. Patthey, J. M. Imer, W. D. Schneider, Y. Baer, and B. Delley, *Phys. Rev. B* **42**, 8864 (1990).
- [19] 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).
- [20] X. J. Zhou, B. Wannberg, W. L. Yang, V. Brouet, Z. Sun, J. F. Douglas, D. Dessau, Z. Hussain, and Z. X. Shen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142**, 27 (2005).
- [21] L. Hedin, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R489 (1999).
- [22] P. J. Feibelman and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **10**, 4932 (1974).
- [23] W. J. Pardee, G. D. Mahan, L. Ley, F. R. McFeely, S. P. Kowalezyk, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **11**, 3614 (1975).
- [24] M. L. Goldberger and K. M. Watson, *Collision Theory* (Wiley, New York, 1964).
- [25] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum, New York, 1981).
- [26] A. Barrie, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 109 (1973).
- [27] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer, *ESCA: Applied to Free Molecules* (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- [28] J. I. Flege, E. Vescovo, G. Nintzel, L. H. Lewis, S. Hulbert, and P. Sutter, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **261**, 855 (2007).
- [29] J. J. Rehr and R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000).
- [30] D. C. Koningsberger and R. Prins (eds.), *X-ray Absorption* (Wiley, 1988).