

解説

角度分解紫外光電子分光

匂坂 康男

京都大学理学部化学教室

Angle-Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy

Yasuo Sakisaka

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto 606

The basic principles and a few simple applications of angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy as a tool capable of determining energy band dispersions (ϵ vs k) in solids will be given.

1. はじめに

光電子分光法は、物質に光を照射すると電子が放出されるというアインシュタインの時代からよく知られている現象（外部光電効果）を利用するもので、単色光の照射により放出される電子（光電子）の運動エネルギー分布（光電子スペクトル）を測定して物質内電子のエネルギー状態を調べる分光手段である。¹⁻³⁾ 光のエネルギーが約1 keV以上のX線を照射光（励起光）に用いる光電子分光をX線光電子分光、数100eV以下の紫外光の場合を紫外光電子分光と呼ぶ。また、測定試料が多結晶や非結晶の場合または測定試料が単結晶でも広い範囲の放出角で光電子を観測する場合には角度積分光電子分光と呼ばれ、光電子スペクトルはフェルミ単位以下の状態密度曲線を反映する。単結晶試料を測定対象とし放出方向が数度以下の立体角に限定された光電子を観測する場合には角度分解光電子分光と呼ばれるが、これは二つに大

別される。一つは光電子数の角度分布から実空間における原子の配列を調べる光電子回折法であるが、本稿では割愛する。もう一つは、本稿の主題であるが、実空間における光電子のエネルギーと放出角度の関係を逆格子空間(k空間;kは波数ベクトル)におけるエネルギー ϵ とkの関係[電子エネルギー分散関係 $\epsilon(k)$]に変換してバンド構造を求めるものである。この光電子スペクトルはある特定のk値に対する状態密度を反映したk分解光電子スペクトルである。

外部光電効果は1887年頃ヘルツによって発見されたが、アインシュタインの光量子説が出たのは1905年である。その後、実験技術や電子状態理論の進歩があって、光電子分光が物質内電子状態の研究に本格的に使われるようになったのは1960年代である。1970年頃から光電子分光は物質の表面状態に敏感であることが認識され始め、表面の研究にも応用されるようになった。1974年には希ガ

ス共鳴線を励起光とする角度分解測定が層状化合物に対して実施され、バント構造が初めて実験的に求められた。しかし、この分光法が大々的に流行するのは1978年以降である。高強度、エネルギー連続性、偏光性など励起光として優れた特性を持つシンクロトロン放射¹⁾を利用する角度分解紫外光電子分光の実験は1975年に開始されていたが、1977年に電子軌道対称性選択則が発表されるまでs偏光とp偏光とで光電子スペクトルが異なる原因をつかめなっていたのである。その後、電子軌道の対称性を明確にしながらかバンド構造を決定できる角度分解紫外光電子分光の種々の手法が発展し、⁴⁻¹⁰⁾最近では、電子のスピン状態も明確にする測定が実施されている。^{11, 12)}

本稿は角度分解紫外光電子分光の実験をこれから始めてみたいと思っている人のために書かれている。従って、この分光法の原理と実施の仕方に話の重点が置かれ、最近の話題の紹介を目的としてはいない。この分光法による固体電子状態の理解は一電子描像(バンド描像)の側からのアプローチであり、本稿ではサテライトなど多電子効果の問題には立ち入らないことにする(多電子効果の存在は一電子理論からの外れとして定量的に認定される)。また、測定試料としては金属単結晶、励起光としては直線偏光のシンクロトロン放射を想定している。

2. 光電子分光の一般原理

光電子の放出を、半古典論的(現象論的)には、①物質の仕事関数 Φ より大きいエネルギー $h\nu$ の光を吸収して物質内電子が真空準位より上の準位に励起される、②励起された電子の一部は、途中非弾性散乱によるエネルギー損失なしに、物質の表面へ輸送される、③物質の表面に到着した電子が表面のポテンシャル障壁を乗り越えて表面から離脱し真空へ放出される、というそれぞれ独立な三段階の過程で考えることができる。¹³⁾この三段階モデルでは、最初の電子励起は表面の影響がな

いほど十分に深い所で生じると仮定し、三次元の k が保存されるバルク直接遷移に限定する。従って、表面準位が関係する光電子放出は記述できない。一方、量子力学的な取り扱いでは、光照射によって多体過程が起こった結果として光電子が放出される、上記三つの過程が一体となった、一段階過程である。¹⁴⁾この一段階モデルでは半無限大結晶の電子準位を始状態とし、時間反転させた低速電子回折状態(検出器までの全散乱事象を考慮)を終状態とする電子遷移を扱い(この電子遷移は k の表面平行成分 $k_{||}$ のみを保存)、よって自動的に表面現象を包含し、電子や正孔の寿命(または減衰;後述する非弾性散乱平均自由行程と関連)も考慮できている。一段階モデルにより計算された光電子スペクトルは強度も含めて実測のものと直接比較できる。このように一段階モデルは三段階モデルより勝れているが、実験データから分散関係 $\epsilon(k)$ を作るバンドマッピングが三段階モデルでは容易なのに対し、一段階モデルの場合、膨大な計算抜き簡単な処方箋はない。電子・正孔の減衰が十分に弱い場合には、一段階モデルは三段階モデルに復帰する。

これまで実験データの解析は主に三段階モデルによって行われ、かなりの成功をおさめてきた。非弾性散乱電子のスペクトルはバックグラウンドとして扱って解析の対象から外したからである。また光電子ピークもそのエネルギー位置のみ問題にして、形状や強度は、補正の効果を摂動論的に考察することはあるが、真っ正面からは取り組まない。実際、励起光がp偏光の場合、三段階モデルで計算した光電子ピーク間の相対強度が実験結果と一致しないのは当然として、一段階モデルの計算でも、かなり改善はされるが、やはり不一致は残る。^{15, 16)}これは表面における光の電磁場の振舞いを単純にフレネルの式で考慮したため、表面付近に形成される局所場が重要であると考えられている[後出(5)式の $\nabla \cdot A$ 項]。ここでは上述したような様々な問題を内在してはいるが実用

的な三段階モデルのみを取り上げ、その各段階①②③について説明する。

①光吸収による電子励起

電子数 N 個の系と電磁場(光)との相互作用を半古典論的に扱う。摂動のないときの系のハミルトニアンを H_0 、基底状態、励起状態の固有関数を ϕ_i, ϕ_f 、固有値を E_i, E_f とする。充分弱い摂動を $H(t)=H\exp(-i\omega t)$ とすると、 $\phi_i \rightarrow \phi_f$ 遷移の単位時間当りの確率は、一次の摂動論の範囲で、

$$P_{fi} = (2\pi/\hbar) |\langle \phi_f | H | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1)$$

と与えられる(フェルミの黄金則)。摂動が入射光によるとする。電磁場を含めた系のハミルトニアンは、電子の運動量演算子を $P \rightarrow P + (e/c)A$ として、

$$H = H_0 + (e/2mc)(A \cdot P + P \cdot A) - e\Phi + (e^2/2mc^2) |A|^2 \quad (2)$$

である。ここで、 A, Φ は電磁場のベクトルポテンシャル、スカラーポテンシャルである。適当なゲージを選ぶと $\Phi=0$ とできる。また、高次項の $|A|^2$ を無視すると、

$$H = H_0 + (e/2mc)(A \cdot P + P \cdot A) \quad (3)$$

$$= H_0 + (e/2mc)(2A \cdot P - i\hbar \nabla \cdot A) \quad (4)$$

従って、光吸収による遷移確率は、

$$P_{fi} \propto |\langle \phi_f | 2A \cdot P - i\hbar \nabla \cdot A | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (5)$$

さて、 $A=A_0 \exp(iqr - i\omega t)$ は横波だから均一な誘電体中では勿論 $\nabla \cdot A=0$ だが、不連続性を持つ表面では $\nabla \cdot A \neq 0$ となる。このことは表面近傍の電荷分布は不均一であり、よって縦型の電場

が形成されることを意味する。 ω がプラズマ振動数よりも大きいときにはこの縦型電場は固体内部へ進行するが、小さいときは表面近傍に局在する。電場勾配が大きいほど $\nabla \cdot A$ は大きい。従って、表面の局所的電磁場による表面光電効果はプラズマ振動よりも低エネルギーの励起光に対してきわめて重要となるが、高エネルギーの励起光に対してはあまり重要ではない。

ここでは三段階モデルの精神に従って $\nabla \cdot A$ 項を落とすことにする。また、光の波長は格子定数よりはるかに長いとして(紫外光に対しては勿論成立)、 A の空間的变化を無視する。そうすると(5)式は次式のように電気双極子遷移に対する形式になる。

$$P_{fi} \propto |A_0 \langle \phi_f | P | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (6)$$

H_0, P, r 間の交換関係を使い、 H_0 のポテンシャルを V とすると、(6)式は、

$$P_{fi} \propto |A_0 \langle \phi_f | r | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (7)$$

$$\propto |A_0 \langle \phi_f | \nabla V | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (8)$$

と書き換えられる

光電子放出の一電子遷移的振舞を強調する立場をとる。 N 電子系の基底状態と励起状態の波動関数をそれぞれ次のように書く。

$$\phi_i = \phi_i \Psi_i^{(N-1)} \quad (9)$$

$$\phi_f = \phi_f \Phi_{i,j}^{(N-1)} \quad (10)$$

ϕ_i は光学的遷移する電子(i 番目の軌道にある)の一電子波動関数、 $\Psi_i^{(N-1)}$ は残りの($N-1$)個の電子の波動関数、 ϕ_f は光学的遷移により生成された励起電子(光電子となる)の一電子波

動関数である。 $\Phi_{i,j}^{(N-1)}$ は i 番目軌道にホールを生成する光学的遷移後の $(N-1)$ 電子系イオン状態の波動関数で、イオン状態が取り得る種々の励起状態のうち j 番目の状態を表す。遷移確率は、例えば(7)式の表示を使うと、

$$P_{f,i} \propto |A_0 \langle \phi_f | r | \phi_i \rangle|^2 < \Phi_{i,j}^{(N-1)} | \Psi_i^{(N-1)} \rangle|^2 \quad (11)$$

となる。 $\langle \Phi_{i,j}^{(N-1)} | \Psi_i^{(N-1)} \rangle$ はイオン化 (光電子放出) に直接関与しない他の電子軌道の重なり積分である。電子間相互作用がある場合、ホールの生成は電荷の再分布を引き起こすから、この重なり積分は1より小さくなる。その代わりに、シェーク・アップなど多電子効果によるサテライト線が出現する (多電子系を扱っているから(7)式中の r は $\sum_{n=1}^N r_n$ とすべきで、そうすると出てくる(11)式以外の項に起因)。もし独立粒子近似 (電子間相互作用無視) が成立する場合には、光電子放出により他の電子の軌道は変化しない (軌道緩和がない) から、 $\langle \Phi_{i,j}^{(N-1)} | \Psi_i^{(N-1)} \rangle = 1$ であり、一電子描像に帰着する。

光電子放出におけるエネルギー保存の関係を見つめる。入射光のエネルギーを $\hbar\omega$, N 電子系基底状態のエネルギーを $E_i^{(N)}$, 光電子放出後に残された $(N-1)$ 電子系のエネルギーを $E_f^{(N-1)}$ と記す。系として金属を想定し、エネルギーの原点をフェルミ準位 E_F にとる。この物質の仕事関数 (真空準位とフェルミ準位のエネルギー差) を Φ とする。光電子の運動エネルギー E_K を真空準位から測ると、 i 番目のイオン状態に対して、

$$E_K(i) = \hbar\omega + E_i^{(N)} - E_f^{(N-1)}(i) - \Phi \quad (12)$$

が成り立つ。結合エネルギー $\varepsilon_B(i)$ を、

$$\varepsilon_B(i) = E_f^{(N-1)}(i) - E_i^{(N)} \quad (13)$$

で定義すると、

$$E_K(i) = \hbar\omega - \varepsilon_B(i) - \Phi \quad (14)$$

$$\varepsilon_B(i) = \hbar\omega - E_K(i) - \Phi \quad (15)$$

という関係式が得られる。さて、基底状態で、光電子放出される電子がエネルギー ε_i を持ち、残りの $(N-1)$ 電子がエネルギー $E_f^{(N-1)}(i)$ を持つとすると、

$$E_i^{(N)} = \varepsilon_i + E_f^{(N-1)}(i) \quad (16)$$

再び独立粒子近似で考え、光電子放出による電子軌道の緩和はないとすると、

$$E_i^{(N-1)}(i) = E_f^{(N-1)}(i) \quad (17)$$

の筈である。(13)式と見比べて、

$$\varepsilon_B(i) = -\varepsilon_i \quad (18)$$

が得られる。即ち、光電子放出の実験から電子の軌道エネルギーが求まる (但し、電子の軌道緩和を無視したことに注意)。これはクープマンの定理に他ならない。

ここまで述べた形式は結晶の周期性を利用していなかった。周期ポテンシャル下での光学的遷移を考えてみる。結晶中には格子と同じ周期性のポテンシャル $V(r)$ が存在していると仮定する。 G を逆格子ベクトルとすると、 $V(r)$ は次のように展開できる。

$$V(r) = \sum_G V_G e^{iG \cdot r} \quad (19)$$

独立粒子近似で考え、一電子状態はエネルギーバンドで記述できる (即ち、電子の還元波数ベクトル k は良い量子数である) と仮定する。よって、始状態 ϕ_i と終状態 ϕ_f はブロッホ状態であり、両

方とも次式のような形に書ける。

$$\phi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (20)$$

l はバンドの番号である。さて、遷移確率は例えば(8)式の形で与えられる。 $\nabla V(\mathbf{r}) = \sum_c G V_c e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ に注意すると、

$$\begin{aligned} P_{f_i} &\propto \left| \sum_c \langle \phi_f | A_0 \cdot G V_c e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} | \phi_i \rangle \right|^2 \\ &\propto \left| \sum_c \langle u_m(\mathbf{k}_f) | A_0 \cdot G V_c | \right. \\ &\quad \left. u_n(\mathbf{k}_f - \mathbf{G}) \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (21)$$

$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$ である。このことは光学的直接バンド間遷移はウムクラップ過程に他ならないことを示している。

②励起電子の表面への輸送

光電子分光で用いる励起光のエネルギーは $10 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 1500 \text{ eV}$ の範囲である。このエネルギー範囲の光に対する物質の吸収係数 α は $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 程度であるから、光は物質に $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ くらい侵入する。従って、電子励起の大部分は表面近傍よりもむしろバルク内で起こっている。しかし、励起電子が光電子として観測されるためには物質中で非弾性散乱によるエネルギー損失（主に電子間相互作用によるプラズマ励起）を受けずに表面まで到達しなければならない。図1に示すように、物質中で電子がエネルギー損失を受けずに進む平均の距離（非弾性平均自由行程）は電子のエネルギーが $10 \sim 1500 \text{ eV}$ のとき約 20 \AA 以下である（ $20 \sim 100 \text{ eV}$ の場合は $3 \sim 5 \text{ \AA}$ と非常に短く、表面感度が高くなる）。

電子の速度分布と散乱は等方的と仮定し、散乱を非弾性平均自由行程 $L(\epsilon_f)$ の概念で扱って、この輸送の問題を解く（ $\epsilon_f = \hbar\omega - \epsilon_B$ ）。表面から深さ z の所での光学的遷移により発生する励起電子数は、そこでの光強度は表面での値の $\exp(-\alpha z)$ 倍だから、 $\alpha \exp(-\alpha z)$ に比例する。また、励起電子が表面垂直から測って θ の方向に進

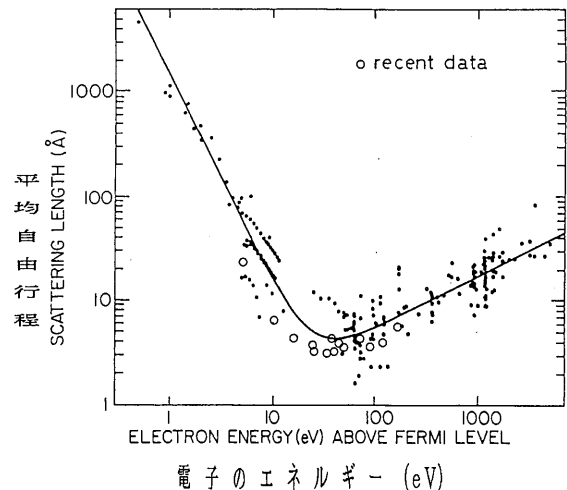


Fig. 1. Relationship between inelastic mean-free path length and electron energy with respect to the Fermi level.

んで、非弾性散乱せずに表面にたどり着く確率は $\exp[-z/L(\epsilon_f) \cos \theta]$ である。従って、極角 θ 方向のまわり $d\theta$ 内に到着する励起電子の数は、

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \alpha \exp[-\alpha z - z/L(\epsilon_f) \cos \theta] \sin \theta / \\ &2 d\theta dz \\ &= \alpha L(\epsilon_f) \cos \theta \sin \theta d\theta / \\ &2 [\alpha L(\epsilon_f) \cos \theta + 1] \end{aligned} \quad (22)$$

に比例する。③で述べるが、 θ には上限の臨界角 θ_c があるから、励起電子の総数を求めるには(22)式を θ について $\theta = 0$ から $\theta = \theta_c$ まで積分すればよい。結果¹³⁾は複雑なので詳しくは書かないが、非弾性散乱を受けずに表面まで輸送される確率は、

$$D(\epsilon_f, \omega) = C(\alpha, L, \theta_c) \alpha(\omega) L(\epsilon_f) / \alpha(\omega) L(\epsilon_f) + 1 \quad (23)$$

となる。 $\alpha L / \alpha L + 1$ は励起電子が表面に垂直な方向に進んだ場合 ($\theta = 0$) の値であり、 $C(\alpha, L, \theta_c)$ は角度分布の補正因子で、普通 $0.5 \sim 1$ の

値である。上述したように、紫外光領域では $\alpha = 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, $L = 3 \sim 5 \text{ \AA}$ であるから $\alpha L \ll 1$, 従って,

$$D(\epsilon_f, \omega) \sim \alpha(\omega) L(\epsilon_f). \quad (24)$$

③光電子の表面からの離脱

エネルギーの観点からは、励起電子の運動エネルギーの表面垂直成分が仕事関数 Φ より小さいときは表面から離脱できない(バルク内へ反射される)。光学的遷移の終状態を自由電子的としてこの事情を説明するのが図2である。 E_0 は終状態バンドの底のエネルギーである。真空準位のエネルギー E_{vac} と E_0 の差 $V_0 = E_{vac} - E_0 > 0$ を内部ポテンシャルと呼ぶ。光電子の放出角を θ_{ext} , 光電子の運動量を $\hbar p$, この光電子が物質内で持っていた運動量を $\hbar K$, その向きを θ_{int} としている。 $\hbar p$ は (14) 式で与えられる運動エネルギー E_K と次式の関係がある。

$$E_K = |\hbar p|^2 / 2m \quad (25)$$

結晶の場合、表面に平行な方向では並進対称性は崩れていないから、光電子放出の際、表面に平行な運動量成分は保存される。即ち、 p と K の表面

平行成分 $p_{||}$ と $K_{||}$ に対して,

$$p_{||} = K_{||} \quad (26)$$

励起電子の物質内での運動エネルギーは、終状態バンドの底から測ると、 $E_{int} = E_K + V_0 = \hbar^2 K^2 / 2m$ だから、 $|p| < |K|$ である。したがって、 $\theta_{ext} > \theta_{int}$ となる(電子の屈折)。光電子放出の際、運動量の表面垂直成分は保存されない($K_{\perp} \neq p_{\perp}$) が、終状態を自由電子的と仮定すると K_{\perp} 値を求めることができる(5.1節)。真空準位にある電子に対しては $K_{\perp} = \sqrt{2m/\hbar^2 V_0}$ である。これより大きい K_{\perp} でないと表面を離脱できない。従って、図2に示すように、 θ_{int} が,

$$\cos \theta_c = \sqrt{V_0 / E_{int}} \quad (27)$$

で与えられる臨界角 θ_c より小さい場合のみ光電子は表面から離脱できる。簡単な計算により、離脱確率 $T(\epsilon_f)$ は、 $E_{int} = \epsilon_f + E_F - E_0$, $V_0 = E_F - E_0 + \Phi$ 故、

$$T(\epsilon_f) = (1 - \cos \theta_c) / 2, \quad (\epsilon_f > \Phi \text{ のとき}) \quad (28)$$

$$T(\epsilon_f) = 0, \quad (\epsilon_f < \Phi \text{ のとき}) \quad (29)$$

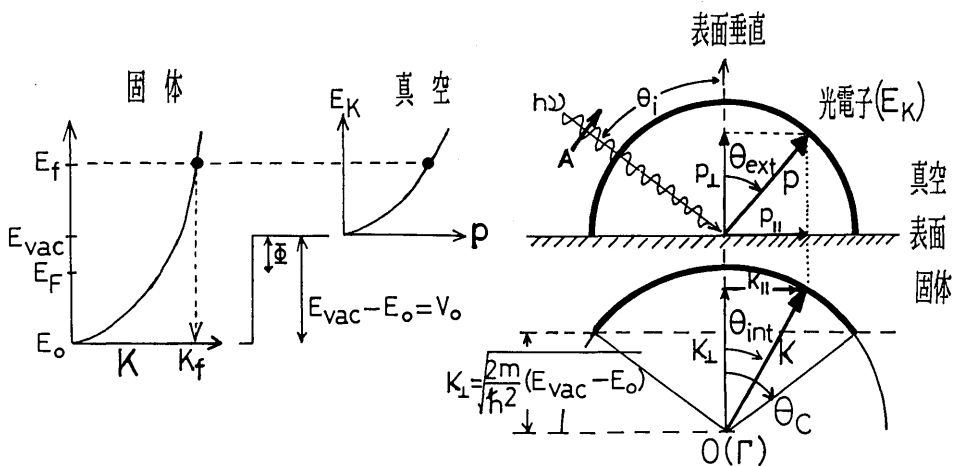


Fig. 2. Illustration of the escape conditions for a free-electron final-state model.

となる。¹³⁾

(28), (29)式は, 光電子が表面で例えばプラズモン生成の非弾性散乱を受ける可能性を無視している。これは $T(\varepsilon_f)$ をもっと小さくする働きをする。また, 結晶内での終状態はあくまでもブロッホ波である。これが真空の波動関数と表面でうまくつながらないといけない。これも考慮されていない。表面に関わる全ての効果を離脱確率に押し込めてしまっている。表面準位 (5.4節) の存在は全く考えに入っていない。

結局, 三段階モデルでの光電子数は, (21), (24), (28), (29)式を使って,

$$N(E, \hbar\omega) \propto \sum_{f,i} \int d^3k P_{fi} D(\varepsilon_f, \hbar\omega) T(\varepsilon_f) \times \delta[\varepsilon_f(k) - \varepsilon_i(k) - \hbar\omega] \delta[E - \varepsilon_f(k)] \quad (30)$$

で与えられる。 P_{fi} の k 依存性が小さく (数百 eV の光電子に対しては成立), $P_{fi} D T$ のエネルギー依存性が測定範囲で小さいとすると, (30)式は結合状態密度のエネルギー分布を与える。さらに, 終状態は平面波で記述でき, 状態密度は $\sqrt{E_k}$ に比例するとすると, 高いエネルギー領域の狭い範囲を考える限り終状態密度は一定としてよいから, (30)式は価電子帯の状態密度に比例することになる。

4. 角度分解紫外光電子分光の測定装置と測定試料

図3の(a)には角度分解光電子分光の測定配置, (b)には測定に必要なもののうち基本的な低速電子回折装置, オージェ電子分光装置, 角度分解電子エネルギー分析器のみを示した。超高真空排気系, 試料マニピュレーター, 質量分析器, 計測系, また測定試料にもよるが, 希ガスイオン銃, 蒸着装置なども必要である。自作できるものもあるが, これらは全て市販されているし, よい解

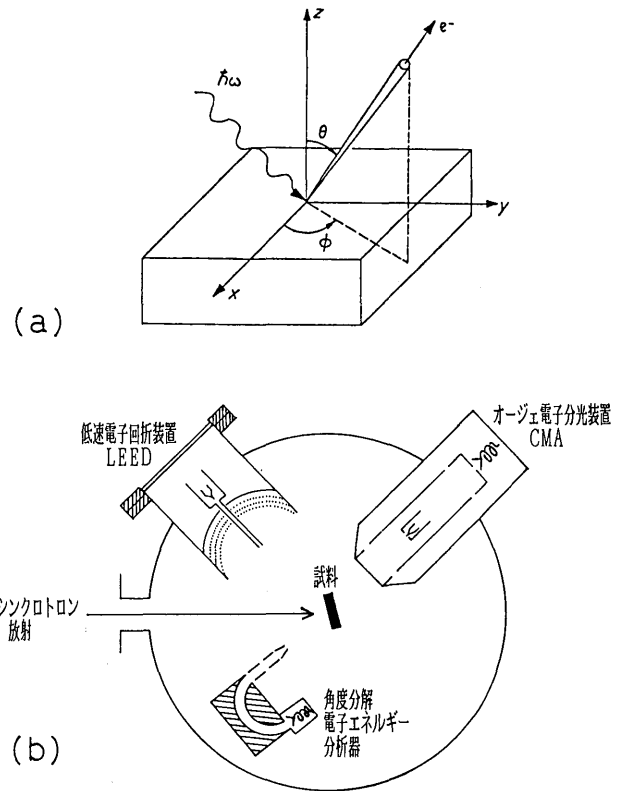


Fig. 3. (a) Schematic drawing of the geometry of angle-resolved photoemission measurements. (b) Basic design of an apparatus for angle-resolved photoemission experiments.

説^{2, 17, 18)}もあるので詳述しない。ここでは図(b)に示した基本的構成部品の果たす役割と測定試料に対し注意すべき点だけを述べる。

紫外光電子分光では価電子帯から放出される 20~100 eV の光電子を観測する。このような電子の非弾性平均自由行程は $L = 3 \sim 5 \text{ \AA}$ (図1) と極めて短い。 $L = 5 \text{ \AA}$, 面間隔を標準的な 2.5 \AA とした場合, 光電子数の 40% は表面第一層から, 25% は第二層から, 15% は第三層から放出されることになる (第三層までで全光電子数の 80%)。従って, 試料の表面状態 (結晶性と清浄さ) が測定結果に非常に重要な影響を与える。

4.1 測定試料

アルカリ金属など特別なものを除いて, 大抵の

単純金属や遷移金属の単結晶は市販されている。国産品も一部あるが、筆者の経験では外国品の方がはるかに結晶性が良い(当たり外れはあるが)。清浄表面の作成法について文献18に解説がある。W表面は真空中での高温加熱により清浄化できるが、他の金属の場合は希ガスイオン衝撃・アニール法によるしかない。気体分子の表面吸着確率を最大の1とすると、 1×10^{-10} Torrの超高真空中でも約1時間で0.1単原子層の表面不純物が蓄積される。主な残留気体であるHやCOの吸着物のように試料加熱で簡単に除去できることもあるが、 H_2O の解離吸着物は試料加熱では除去できない。バルク中の不純物も表面に偏析する。熱拡散を押さえるためには試料を冷却する必要がある。市販されていないような試料の表面清浄化は極めて困難と思った方がよい。合金の表面がその例である。

真空蒸着膜は格子欠陥や歪みを多く含む。劈開法も表面欠陥を作るようである。ヤスリ掛け法は無論本稿の目的にそぐわないが、瞬間的に1000°C位までの温度上昇による分解の懸念があるし、逆汚染の可能性もある。

4.2 オージェ電子分光^{17, 18)}

この手段は表面の清浄さ(表面不純物の種類と濃度)を調べるのに最もよく使われており、表面層約10 Åを定量的かつ非破壊的に調べることができる。特に、代表的な表面汚染物質であるC, N, O, S, Clなどの軽元素の検出に適している。検出感度は0.01%単原子層である。円筒鏡型電子エネルギー分析器を使う。これまでに蓄積されたデータと比較することにより、金属のオージェピークとの相対強度から吸着量を見積もることが容易にできる。

オージェ電子分光より検出感度の高い表面分析手段として二次イオン質量分析がある。感度は 10^{-6} 単原子層と高いが非定量的で破壊的である。内殻線を観測するX線光電子分光の検出感度は数%単原子層程度とあまりよくない。紫外光電子分

光は表面不純物の分析手段として全く不適である。不純物の種類を同定できないし、光電子ピークとして出現しないこともあるからである。

4.3 低速電子回折¹⁸⁾

角度分解光電子分光によりバンドマッピングするには光電子がコヒーレントに放出される必要があるから表面第一層の結晶性が重要である。表面第一層の結晶性は低速電子回折(または反射型高速電子回折)で調べる。回折スポットが鋭く、バックグランドとの強度比が大きくてコントラストがよい必要があるが、だからといって表面欠陥がないとは言えない。今の所、表面欠陥を検出する有効な表面分析手段はないが、低速電子回折も表面欠陥にそれほど敏感ではない。注意深く作成されたCu単結晶表面にも1~2%単原子層の表面欠陥が存在すると言われているが、低速電子回折像には反映されていない。

4.4 角度分解電子エネルギー分析器

現在は静電場型のエネルギー分析器が使われている。その種類と特徴などについてはよい解説¹⁹⁾があるので省略し、ここでは角度分解紫外光電子分光に用いられている分析器の性能(エネルギー分解能 ΔE と角度分解能 $\Delta \theta$)についてのみ述べる。これまでの実験では大抵 $\Delta E=100\sim 200$ meV, $\Delta \theta = 2^\circ \sim 4^\circ$ であったし、市販されていたエネルギー分析器もこの程度の実用分解能が出せるものであった。それには理由がある。ブリルアンゾーンの大きさは 2 \AA^{-1} 程度だが、これの10分の1のk分解能でバンドマッピングできれば十分であろうというものである。最近、フェルミ準位ごく近傍の情報に関心が高まったりして、高分解能化が一つの流れになっている。励起光がシンクロトロン放射の場合に $\Delta E=70$ meV, $\Delta \theta = 0.6^\circ$ ($\hbar \omega > 25$ eVのとき), $\Delta E=32$ meV, $\Delta \theta = 2^\circ$ ($\hbar \omega < 20$ eVのとき), 希ガス共鳴線の場合に $\Delta E=20$ meV, $\Delta \theta = 0.3^\circ$ (角度積分型の

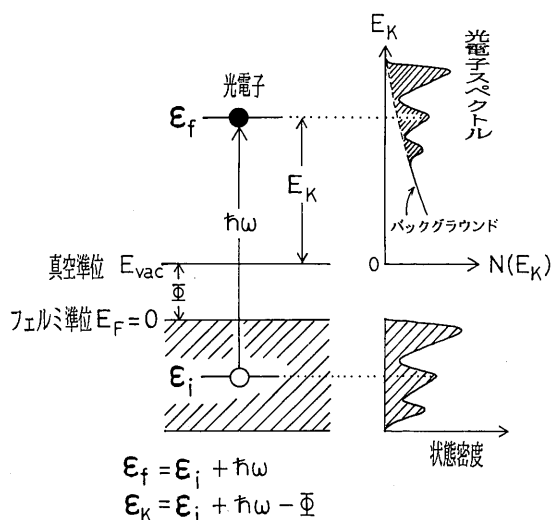


Fig. 4. Energy level diagrams and a photoemission energy distribution.

場合は $\Delta E = 12 \text{ meV}$) の実施例がある。 $\Delta E =$ 数 meV の市販品も見かけるようになった。 ΔE 値と $\Delta \theta$ 値は測定時間や SN 比と深く関連する。研究目的に応じた性能のエネルギー分析器を選ばなければならない。

5. 角度分解紫外光電子分光の原理

独立粒子近似が成り立ち、一電子状態はエネルギーバンド $\epsilon(k)$ で記述できるものとする (k は還元波数ベクトル)。3. で述べた話に従えば、図 4 に示すように、仕事関数 Φ の結晶に Φ より大きいエネルギー $\hbar\omega$ の光を照射すると、フェルミ準位 ($E_F = 0$) よりも下の始状態 $\epsilon_i(k)$ の電子が真空準位 ($E_{vac} = E_F + \Phi$) より上の終状態、

$$\epsilon_f(k) = \epsilon_i(k) + \hbar\omega \quad (31)$$

に直接バンド間遷移され、光電子が運動エネルギー、

$$E_K = \epsilon_i(k) + \hbar\omega - \Phi = |\hbar\mathbf{p}|^2 / 2m \quad (32)$$

で放出される ($\hbar\mathbf{p}$ は光電子の運動量)。ここで、

ϵ_i, ϵ_f は E_F を基準とし、 E_K は E_{vac} を基準としている。3. で述べたように、遷移確率の影響は受けるが、価電子帯の状態密度を反映した光電子スペクトルが観測される筈である。

励起光は直線偏光とする。図 2 に示したように、光の入射角を θ_i 、ベクトルポテンシャルを A 、光電子の放出角を θ_{exi} とする。(26) 式の説明で述べたように、結晶からの光電子放出の際、運動量の表面に平行な成分は保存されるから、 $p_{||} = |\mathbf{p}_{||}|$ は

$$p_{||} = \sqrt{(2m/\hbar^2) E_K} \cdot \sin \theta_{exi} \quad (33)$$

$$= |k_{||} + G_{B||} + G_S| \quad (34)$$

となる。ここで、 $G_{B||}$ はバルクの逆格子ベクトル (三次元)、 G_S は表面の逆格子ベクトル (二次元) である。これはエネルギー保存の関係則 (32) 式とこの (33) 式に従って $\hbar\omega$ と θ_{exi} を選ぶと、任意の $k_{||}$ 値を持った固体内電子を選択的に観測できる事を意味する。 $G_{B||} + G_S = G_{||}$ とおき、拡張ゾーン方式での波数ベクトルを K と書くと、

$$p_{||} = K_{||} = k_{||} + G_{||} \quad (35)$$

であるから、角度分解 ($k_{||}$ 分解) 光電子スペクトル $N(E, K_{||}, \hbar\omega)$ は、(30) 式の角度積分型のものを、

$$N(E, K_{||}, \hbar\omega) \propto \sum_{i,f} \int d^3k \left[\text{(30 式の被積分項)} \times \delta(k_{||} + G_{||} - K_{||}) \right] \quad (36)$$

と変更して与えられる。

層状物質の電子構造や表面準位 (5.4 節) のように二次元性であることが始めからわかっている場合は、 $\hbar\omega =$ 一定の条件で、光電子ピークのエネルギー値を θ_{exi} の関数として測定し、(33)、(34) 式を使って $k_{||}$ を決めれば、 $\epsilon_i(k_{||})$ が問題なく求まる [後で述べるが、実質的には (35) 式で $k_{||} = G_{||}$ としてよらしい]。

表面準位に対する実施例の一つを示す。図5の(a)はフェルミ準位近傍におけるCu(111)の光電子スペクトルで, Ar I 共鳴線を励起光とし, $\theta_{exi}=0^\circ$ ($k_{||}=0, \bar{\Gamma}$ 点)を中心にして θ_{exi} を $[\bar{2}11]$ 方向とその逆方向に変えて測ったものである²⁰⁾(ペアのピークのうち, 深い方は励起光のサテライト線による)。このピークはL点付近のs-pバルクバンドギャップ内に存在する表面準位で, そのエネルギー位置は $\hbar\omega$ に依存しない。(33式)によって求めた $k_{||}$ に対し, ピークのエネルギー位置をプロットしたものが(b)である($\bar{\Gamma}, \bar{\Sigma}$ などは後出の図16に示す表面ブリルアンゾーンの対称点と対称軸)。斜線部は表面に投影されたバルクバンド構造である。

結晶表面に垂直方向の並進対称性は崩れているから, 運動量の表面垂直成分は保存されない。図6は逆格子を模式的に示している。逆格子はバルク(三次元)では点で表わされるが, 表面(二次元)ではロッドで表わされる。(34式との対応で言えば表面が供給する G_{\perp} は0から ∞ までの連続値をとるから, p_{\perp} は離散値に制限されない。つまり, $p_{||}$ 値とエネルギー保存則の(32式)とから自動的に p_{\perp} 値が決まるのであって, p_{\perp} 値と k_{\perp} の間に直接の相関はない。しかし, 我々は, バンド計算が出しているようなエネルギーバンドの $\epsilon-k$ 分散曲線を, 複雑な計算をせずに, 簡単に実験データから直接描こうとしているのだから, k_{\perp} 値をなんとかして決める必要がある。

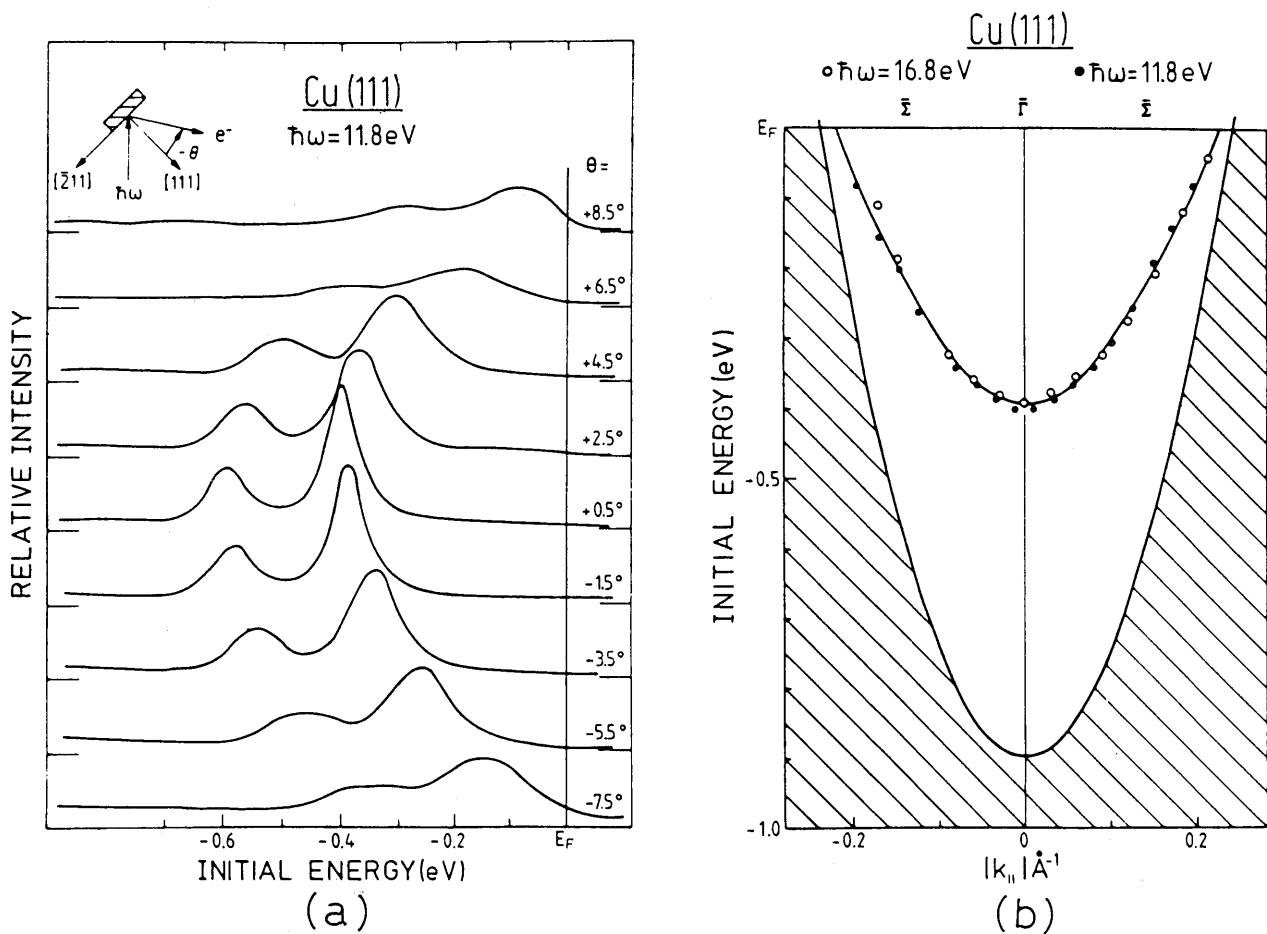


Fig. 5. (a) Off-normal emission spectra for the Cu(111) sp surface state in the $\bar{\Gamma}$ -KLUX plane. (b) Energy dispersion relation for the surface state (●○).

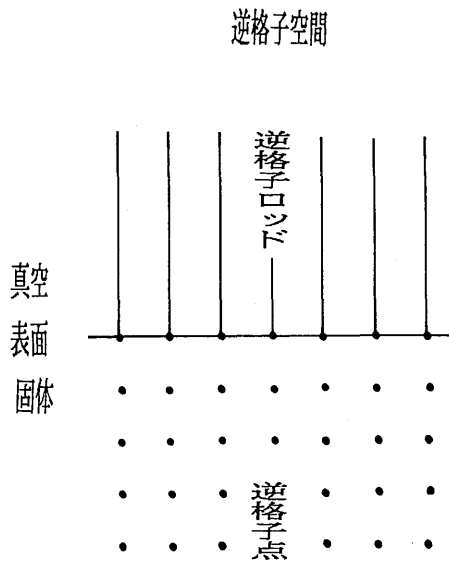


Fig. 6. Schematic representation of the reciprocal lattice for surface (above) and bulk (below).

5.1 k_{\perp} の決定法

k_{\perp} 値 [あるいは $\varepsilon(k_{\perp})$] を決める代表的な方法に次の5つがある: ①終状態を自由電子のバンドで近似する方法, ②三角測量法, ③ブリルアンゾーン境界面におけるバンドのギャップを利用する方法, ④量子井戸状態を利用する方法, ⑤表面放出を利用する方法。①~④のどの方法でも求めた k_{\perp} 値は $\pm 2 \sim \pm 5\%$ 程度の誤差を含むが, 方法①では k_{\perp} 値を求めるのに自由電子的な終状態バンドを仮定せざるを得ないのに反し, 方法②~④ではそのような仮定をせずに絶対的に k_{\perp} 値を求めることが出来る。しかし, ここでは①についてのみ詳述し, ②~⑤については簡単に述べる。

①自由電子的終状態モデル

もし終状態バンドの分散関係 $\varepsilon_f(k)$ が既知なら原理的には k_{\parallel} は決まり, k_{\perp} も求まる筈である (例えば図2)。さて, この図2のように, 終状態を一本の自由電子的バンドで近似できるとする (実際, できる場合が多い)。このバンドは内部ポテンシャルと呼ばれている $V_0 = E_{\text{vac}} - E_0$ と電

子の有効質量 m^* の二つのパラメーターで記述される。この近似の妥当性を具体的な例を用いて説明する。

Cu(001) 面に垂直な方向 ([001] 方向) に放出される光電子を観測する ($\theta_{\text{exit}} = 0^\circ$ 故 $k_{\parallel} = 0$, また $k_{\perp} \parallel [001]$)。[001] 方向は逆格子空間では $\Gamma - \Delta - X$ 軸に対応するから, 光電子を生む光学的遷移は Δ 軸上で起こっている筈である。バンド計算で求まっている Δ 軸上のバンド構造を, $\Gamma - X - \Gamma$ を横座標にして, 図7の(a)に示した。但し, 左側の $\Gamma - X$ には全てのバンドを書いたが, 右側の $X - \Gamma$ には, この軸上での許容遷移に関与できる対称性のバンドのみを示した。選択則 (5.2 節) によれば, この面からの垂直光電子放出の場合, 終状態の対称性は Δ_1 でなければならず, 従って許される始状態は Δ_1 と Δ_5 の対称性のものだけとなる。 $\hbar\omega$ の光を照射すると矢印で示したように直接バンド間遷移が起こり, 励起電子は真空へ運動エネルギー E_k で放出される ((b)), 最後にエネルギー分析器により光電子スペクトル $N(E_k)$ として観測される ((c)), といったことは前述の通りである。重要なことは, Δ_1 対称性の終状態ならばどれに励起されても光電子は表面から垂直に放出されるわけではない, ということである。つまり, (a) で上位の G_{220} と記した Δ_1 バンドの X 点に近い所や下位の G_{002} と記した Δ_1 バンドの Γ 点に近い所へ遷移した場合, 光電子は表面から垂直には放出されない。これは還元ゾーン方式ではなく拡張ゾーン方式で考えると理解しやすい。まず, 周期ポテンシャルの大きさがゼロの空格子を考える。この場合の自由電子波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ は $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ 方向に進行する平面波で (ここでは $\mathbf{K} \equiv k_{\perp} \parallel [001]$), そのエネルギー ε_f は,

$$\varepsilon_f = \hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 / 2m + E_0 \quad (37)$$

である。周期ポテンシャルを働かすと, ブリルア

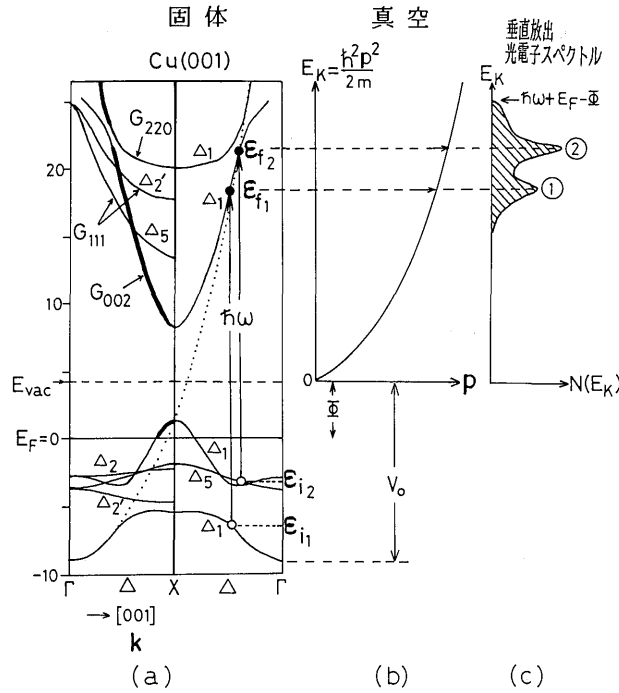


Fig. 7 . Schematic representation of band structure determination using a free-electron final state (dotted curve) .

ンゾーンの境界面でギャップが生じる。次に、種々のGに対するバンドを還元ゾーンに折り畳み、さらに同じ対称性のバンドが交差する所に混成によるギャップを作って出来たものが図7(a)のバンド構造である(終状態に興味があるから3d準位は無視した)。図7(a)に記された $G_{002}, G_{111}, G_{220}$ は還元に使った逆格子ベクトルである。さて、終状態の波動関数 $\phi_{f,k}(r)$ はブロッホ波であるから、

$$\phi_{f,k}(r) = \sum_G C(G,k) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (38)$$

と平面波で展開できる。図7の場合、 $k \equiv k_{\perp}$ は Δ 軸上にあつて、 $[001]$ 軸に平行である。従つて、(38)式で表わされる終状態が遷移許容な Δ_1 対称性を持っていても、もし $G \parallel [001]$ (即ち $G \parallel k$)でない場合(例えば G_{220})、励起電子は、表面垂直の $[001]$ 方向ではない、あらぬ方向へと走り出す。つまり、(38)式右辺の展開項のうち、 $G \parallel [001]$ の平

面波成分のみが重み $C(G_{002m}, k)$ で(001)面の垂直光電子放出に寄与する(m は整数)。図7(a)に、 G_{002m} 成分の多い部分を太線で示した。これを(37)式の自由電子的バンド(図の点線)で近似しようとするのであるが、無理な領域がある(結論を言うと、近似できる領域だけで使う)。例えば、約10eVより下のギャップ領域は全く近似できないが、この領域では元々光学的遷移はなく、従つて、光電子放出もない(だから心配しなくてよい)。一般的に言って、低エネルギー領域では自由電子的終状態モデルを使わない。ブリルアンゾーンの境界面でのギャップや混成によるギャップの中ではこのモデルは破綻しそうである。しかし、経験的には、奇妙にと言うべきか幸いと云うべきか、2~3eVくらいまでのギャップなら問題がない。これは終状態の寿命幅のためと説明されている。ただし、ギャップの効果はピークの強度変化として現われ、下記③のブラッグ面法で利用される。この方法では、強度は問題とせ

ず、ピーク位置にのみ注目するのである。そして、二つのパラメーター V_0 と m^* でうまく調節しながら、近似できそうな領域にだけ適用する。

図7(a)を見てわかるように、終状態が k_{\perp} 分散を持つから、 $\hbar\omega$ が変わると光電子放出に関わる始状態も別の k_{\perp} のものに変わる。つまり、 k_{\parallel} = 一定の条件で測定した光電子スペクトル中のピーク位置が $\hbar\omega$ とともに変化する。勿論、これは ε_i の k_{\perp} 分散を反映したものに他ならない。図8に一つの測定例を示す。これはCu(111)面からの垂直放出スペクトル($\theta_{exi}=0$)を $6.0\text{eV} \leq \hbar\omega \leq 11.5\text{eV}$ の範囲で測定したものである。²¹⁾ $\hbar\omega$ を変えてもエネルギー位置の変わらないフェルミ準位直下のピークが図5で述べた表面準位に起因するものである。約 -2.5eV のあまり $\hbar\omega$ 依存性を示さないピークは3dバルクバンドに起因する(Cuの3dバルクバンドの k 分散は元々小さい)が、それ以外に $\hbar\omega = 11.5\text{eV}$ での -3.3eV から $\hbar\omega = 6.5\text{eV}$ での -1.5eV まで移動するピークが観測されている。これは4sバルクバンドからの放出ピークである。

以上述べたことにより、自由電子的終状態モデルでは、垂直放出の場合、 $\varepsilon_f - E_0 = E_K + V_0$ であるから、 $K_{\perp} = |\mathbf{K}_{\perp}| = |\mathbf{k}_{\perp} + \mathbf{G}_{B\perp}|$ の値は、(37)式から、

$$K_{\perp} = \sqrt{(2m^*/\hbar^2)(E_K + V_0)} \quad \text{[垂直放出の場合]} \quad (39)$$

で与えられる。また、斜め放出($\theta_{exi} \neq 0$)の場合は次式で与えられる。

$$K_{\perp} = \sqrt{(2m^*/\hbar^2)(E_K \cos^2 \theta_{exi} + V_0)} \quad \text{[斜め放出の場合]} \quad (40)$$

ところで、 $k_{\parallel} \parallel G$ 、即ち $k_i \parallel k_j$ の光電子放出をprimary cone emission、それらが平行でない場合のものはsecondary cone emissionと呼ばれ

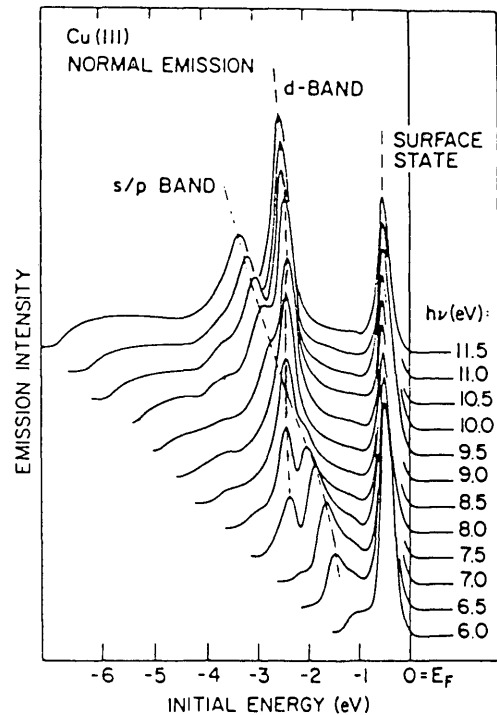


Fig. 8. Normal-emission spectra of Cu(111) measured at $6.0 \leq \hbar\omega \leq 11.5\text{eV}$.

る。また、後者のものが観測されたとき、ウムクラップ過程によって見えた、などと言う。ウムクラップ散乱過程により光電子の進行方向を観測方向に変える必要があるからである。従って、secondary cone emissionはprimary cone emissionと比べると強度が1桁から2桁弱く、普通は滅多に観測されない。

このモデルの具体的な使用手順は以下のようなものである:(a)バンド計算結果があるならそれを見て、このモデルが適用できそうな領域(つまり $\hbar\omega$ 領域)を探し、ついでにフィッティングにより V_0 と m^* の値を決める(一組の V_0 と m^* はゾーンの境界に達するまでしか使えないことが多く、それより上は改めて V_0 と m^* の値を設定し直す)、(b)光電子スペクトルを測定して(最初の測定は垂直放出スペクトルが普通なので、以下、垂直放出の場合に限定する)、ピーク位置が $\hbar\omega$ 依存性を持つことを確認する(不幸にして $\hbar\omega$ 依存性がない場合は下記の⑤を参照)、(c)(39)式により求め

た K_{\perp} に対しピークのエネルギー値 ε_i をプロットする, (d)対称点 (図7では Γ 点とX点)で始状態バンドが正しく極小または極大になり, かつ (左右)対称的になるよう V_0 と m^* の値を設定し直す(V_0 は対称点の絶対位値に, m^* は間隔に関係する)。

②三角測量法^{2,2)}

k_{\parallel} の保存則だけを頼りにする方法で, 地形測量の場合と全く同じ原理を使う。図9に示すように, 異なった指数の結晶面AとB [図ではAが(111)面, Bが(110)面]からの光電子スペクトルを $\hbar\omega$ は一定にして放出角 θ_{exi} だけを変えて測定し (図ではFCC結晶の(110) Γ KLUX鏡映面上で測定), ピークの数とエネルギー値が両面で同じになる $\theta_{exi} = \theta_A$ と $\theta_{exi} = \theta_B$ を探す。このエネルギー一致を同じk点での光学的遷移を別々の面で観測したと認定する (果たしてそうか? という疑問は残る)。図に示すように, $k_{A\parallel}$ と $k_{B\parallel}$ を各表面に投影する線 (破線)の交点が求めるk点を与える。エネルギー一致の条件を使うのでこの方法はenergy coincidence methodとも呼ばれている。

③ブラッグ面法

終状態バンド (普通, 自由電子的) がブリルアンゾーンの境界面 (ブラッグ面と呼ぶ) でギャップを作ることを利用する方法で, k_{\parallel} の保存則のみを頼りにする。これには $\hbar\omega$ を一定にして θ_{exi} を変える手法^{2,3, 24)}と θ_{exi} を一定にして $\hbar\omega$ を変える手法^{2,5)}の二つがある。前者の手法をCuの場合を例にして先に説明する。ある曲面を,

$$\Omega_{fi}(k) = \varepsilon_f(k) - \varepsilon_i(k) - \hbar\omega = 0 \quad (41)$$

で定義する。バンド間遷移はこの曲面上で起っている。 $k+G=K$ を使って, $\Omega_{fi}(k) \rightarrow \Omega_{fi}(K)$, $\varepsilon_f(k) \rightarrow \varepsilon_f(K)$ と書き替え, 拡張ゾーン方式で

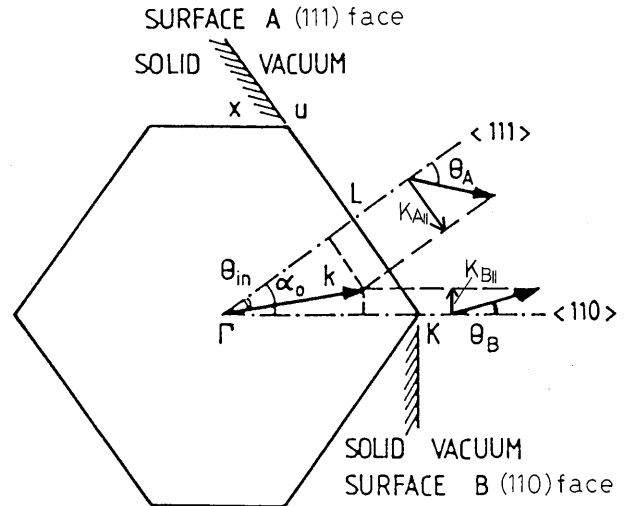


Fig. 9. Principles of the triangulation method for the absolute determination of the locations of direct transitions in k space.

(41)式の曲面を考える。Cuのバルクバンド計算結果に基づいて下から5番目のバンド (3dバンドの一つ) $\varepsilon_i(k)$ から $\hbar\omega = 21.2\text{eV}$ 上の終状態 $\varepsilon_f(K)$ への電子遷移に対する曲面を計算する (なかなか厄介な計算である)。図10の太い実線は(110) Γ KLUX鏡映面によるこの曲面の切り口 (曲線)を示すが, これを一定エネルギー差曲線 (CEDC)と呼ぶ。この曲線が円形に近いのは始状態のk分散が小さく, 終状態が自由電子的でk分散が大きいことを考えると理解できる。勿論, ブラッグ面ではギャップが存在し, 不連続になっている。また, ブラッグ面を境に終状態の対称性も変化する。 $\hbar\omega = 21.2\text{eV}$ 一定の条件で θ_{exi} を変えながらこの鏡映面上で光電子スペクトルを測定する。 θ_{exi} の変化とともにバンド間遷移は図の太線上をなぞってゆく。そしてギャップに到達するとバンド間遷移は消失し, ピーク強度は急に減少する筈である (ゼロにはならない; 後述参照)。ギャップを通過すると別の対称性の異なる終状態へのバンド間遷移が現われ, ピーク強度は再び増すがエネルギー位置は違う筈である。このようなピークの変動が起こったときの θ_{exi} から K_{\parallel} が

実験で求めた(①の手法), Γ -L方向におけるAgバルクバンド構造を示す(白丸がデータ点)。^{2,6)} $-4 \sim -7\text{eV}$ の構造はdバンドのものである。ここで関心があるのは -4eV 以上のsバンド構造である。 -1.5eV 以上にはデータ点がないことに注意して頂きたい。フェルミ準位直下 -0.12eV に存在する半値幅 $\leq 50\text{meV}$ の表面準位が邪魔したためと考えられている(エネルギー分解能は $\Delta E \sim 100\text{meV}$ であった)。これには文字通りの意味以外に別の機構がある。sバンドピークの強度はフェルミ準位近傍の表面準位に接近するにつれ急激に弱くなる。これはs電子が表面準位に吸い取られたため、と考えられている。しかし、表面準位がなくともフェルミ準位近傍では光電子ピークの観測は困難となる。まず、s電子に対する原子の光電離断面積は極めて小さいから、元来、sバンドの光電子ピークも弱くて観測しにくい。また、フェルミ準位から ΔE 以内の領域ではピークのシフトなど原理的に測定できないことは勿論である。蛇足ながら、 ΔE を小さくして高分解能化すれば全てが解決される、と思うのは短絡すぎることを注意しておきたい。実際の結晶表面には必ず表面欠陥が存在する。表面欠陥による散乱効果のため

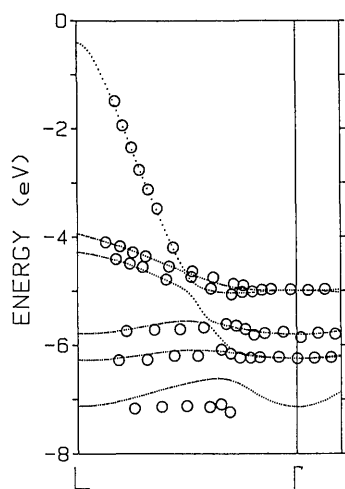


Fig.11 Plot of measured binding energy vs wave vector along the Γ -L line for the normal-emission results from Ag(111).

電子の寿命が短くなり、フェルミ液体論に反しフェルミ準位に接近するにつれピーク幅は増大する。電子-フォノン散乱の効果は低温化で抑えるとして(電子-電子散乱による寿命幅は通常無視できる)、フェルミ準位近傍ではもう一つ厄介な問題がある。真空準位より上のエネルギー領域では、固体内に少しだけ侵み込む真空側の波動関数が必ずある(5.4節参照)。これを evanescent state (減衰状態)と呼ぶ。表面近くに存在する電子がこの減衰状態へ遷移して、するりと真空へ流れ込む表面放出の過程が必ず存在する。強度はバンド間遷移のものに比べ1~2桁弱いから、フェルミ準位のごく近傍にも常駐しているから、強度を弱めながらフェルミ準位に接近するピークの観測を妨害する(バンドのフェルミ準位クロッシングの観測にも大きく関わる)。フェルミ準位近傍は光電子分光にとって鬼門と言えよう。

量子井戸効果の利用は上述した問題の一つ(表面準位の陰に隠れた上の方のバンド構造)をある程度解決する。但し、試料に特別な条件が要る。Cu(111)面上のAg蒸着薄膜のように、きれいにエピタキシー成長すること、その薄膜は本来の格子定数をもつこと、の条件である。図12はCu(111)面にエピタキシー成長させたAg(111)薄膜の垂直光電子スペクトルを示す($\hbar\omega = 10\text{eV}$)。^{2,7)} 単原子層(ML)を単位とした膜厚を各スペクトルに記してある(43MLで約 100\AA の膜厚)。フェルミ準位直下の大きなピークが表面準位によるものである。その下に見える番号付けした幾つかの弱いピークに注目して頂きたい。これらは、Cu金属と真空に挟まれたAg薄膜内における、Ag s電子の量子井戸状態によるピークである。定在波存在の位相条件は、

$$2k_{\perp}(\varepsilon)d + \delta(\varepsilon) = 2n\pi \quad (42)$$

である。ここで、 d は膜厚、 δ はCu-AgとAg-真空両界面での位相シフトの和、 n は整数(量子

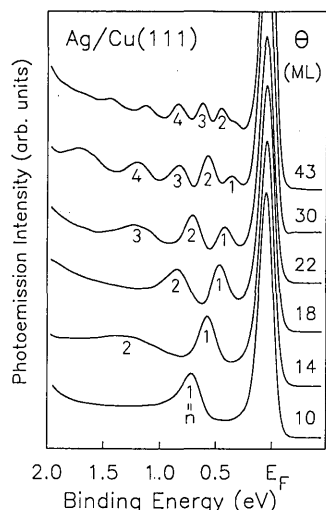


Fig. 12. Normal-emission spectra measured at $h\nu = 10\text{eV}$ for Cu(111) covered with various amounts of Ag.

数)である。(42) 式中の $k_{\perp}(\varepsilon)$ を求めたい。図13は d に対してピーク位置をプロットしたもので、点を結んで d を連続量として扱う。ある ε 、即ちある $k_{\perp}(\varepsilon)$ と $\delta(\varepsilon)$ を選ぶと種々の d と対応する n が定まる。(42) 式を使って $k_{\perp}(\varepsilon)$ と $\delta(\varepsilon)$ を求める。同じ手続きを別の ε 値にも実施して求めた $k_{\perp}(\varepsilon)$ 、即ち $\varepsilon(k_{\perp})$ が図14である。これは -1.5eV より上のバンド構造を与えている。しかし、最上端のデータは得られない。現在の光電子分光の限界と言える。

⑤表面放出法

光学的遷移の終状態がエネルギー的にバンドギャップ内にある場合でも、④で述べたように減衰状態を終状態とする電子遷移は起こり得、弱い表面放出はある。この場合、 k_{\perp} は重要でなく、ある特定の k_{\parallel} に対する一次元状態密度 (k_{\parallel} 分解状態密度) を反映したスペクトルが得られる (k_{\parallel} 一定の条件で $h\nu$ を変えてもピーク位置は不変)。ある対称軸に沿って θ_{ex} を変えて表面放出スペクトルを測定し、観測されたピーク値を $\varepsilon - k_{\parallel}$ プロットとすると、その対称軸上のバルクバンド

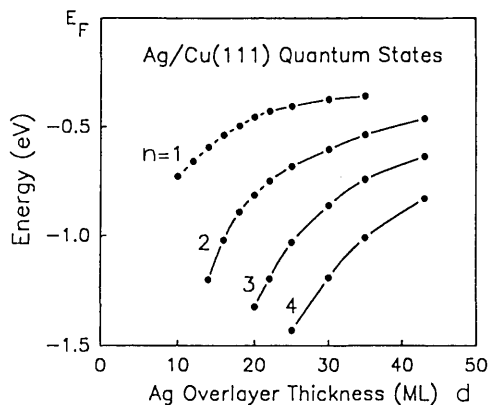


Fig. 13. Plot of measured energy positions of the first four quantum-well states vs Ag overlayer thickness.

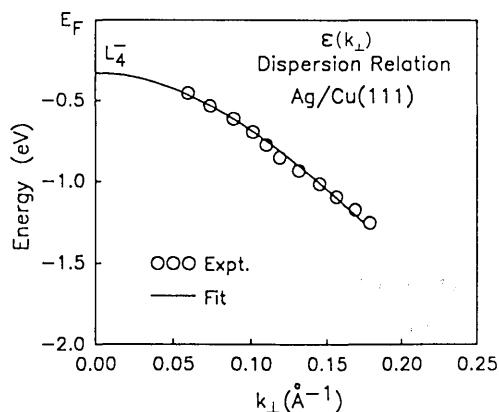


Fig. 14. Experimentally determined Ag sp-band dispersion along $\Gamma-L$.

構造が得られる (ことがある)。状態密度は対称軸上で大きいからである。但し、一次元状態密度のピークは対称軸から外れたバンドの平らな領域にも起因することに注意を払う必要がある。

5.2 電子軌道対称性選択則

我々は、角度分解光電子スペクトルを測定するときに、始状態の空間対称性とスピン対称性を明確にしたいと考えている。そのための選択則について説明する。

励起光が直線偏光の場合の非相対論的な電子軌

道対称性選択則^{2,8)}を表1と表2にまとめた。これは空間対称性についてだけの選択則である。表2では、簡単のため、FCCやBCCの構造をもつ立方格子結晶の(100), (110), (111)面のみを考えている。さて、この選択則を理解するに鏡映面を認識しておく必要がある。

FCC格子とBCC格子の三次元ブリルアンゾーンを図15に示す。ついでに、各面に対する二次元の表面ブリルアンゾーンを図16に示しておく。二次元ブリルアンゾーンの対称点と三次元ブリルアンゾーンの対称点とは密接な対応関係がある。これを図17に示す。

FCCやBCC格子には二種の鏡映面がある(図15)。即ち、FCC格子の Γ KLUX [(1 $\bar{1}$ 0)]鏡映面と Γ KWX [(001)]鏡映面、BCC格子の Γ HPN [(1 $\bar{1}$ 0)]鏡映面と Γ HN [(001)]鏡映面であ

る。(001)面と(110)面には二種の鏡映面があるが、(111)面には一種の鏡映面しかない(FCCの Γ KLUX面やBCCの Γ HPN面は鏡映面でない)。

鏡映面に関し波動関数は偶または奇の対称性のいずれかを持つから、角度分解紫外光電子分光では、光電子の検出を鏡映面内で行う(図15の斜線

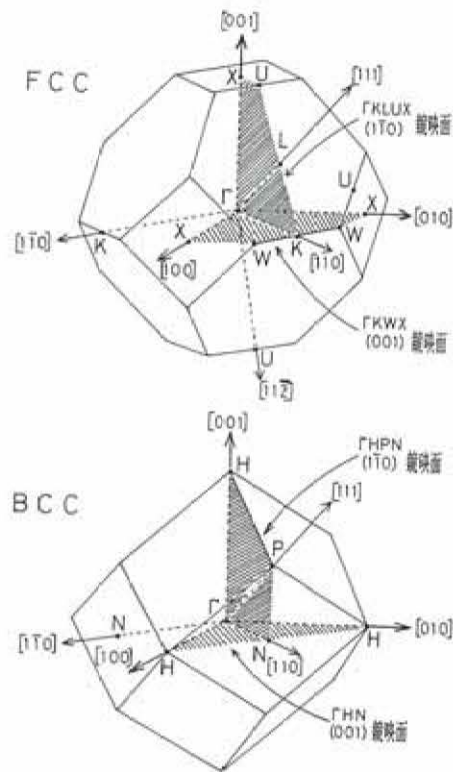


Fig.15. The bulk Brillouin zones of FCC and BCC lattices.

Table 1. Non-relativistic dipole selection rules for emission in a mirror plane when linearly polarized light is employed.

鏡映面内放出の場合 [放出面(検出面)=鏡映面]

遷移モーメント= \langle 終状態 $A \cdot P$ 始状態 \rangle	
$A \parallel$ 検出面	\langle 偶対称 偶対称 偶対称 \rangle
$A \perp$ 検出面	\langle 偶対称 奇対称 奇対称 \rangle

Table 2. Non-relativistic dipole selection rules for the normal-emission case when linearly polarized light is employed.

垂直放出の場合(立方格子のとき)-非相対論的

結晶面	終状態	許される始状態		
(100)面	Δ_1	$A \parallel [001]$ Δ_5	$A \parallel [010]$ Δ_5	$A \parallel [100]$ Δ_1
(110)面	Σ_1	$A \parallel [001]$ Σ_3	$A \parallel [1\bar{1}0]$ Σ_4	$A \parallel [110]$ Σ_1
(111)面	Λ_1	$A \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ Λ_3	$A \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ Λ_3	$A \parallel [111]$ Λ_1

の入った面内だけをエネルギー分析器は右往左往する)。従って、

大事な約束①：光電子の検出は鏡映面内で行う (検出面 = 鏡映面)

励起光である直線偏光のベクトルポテンシャルAも特別な配置にして、鏡映面に関して偶奇の対称性を持たせる。p偏光(s偏光)の入射面をある鏡映面に平行または垂直にすると、Aの表面平行成分A_{||}はその鏡映面に関し偶対称(奇対称)または奇対称(偶対称)にすることが出来る(表面垂直成分A_⊥は常に鏡映面に偶対称)。つまり、

大事な約束②：光の入射面は検出面に平行または垂直である。

鏡映面が検出面の場合、終状態の波動関数は鏡映操作に対し偶対称でなければならない。もし奇対称であると波動関数は鏡映面 = 検出面で常にnode(節点)を持ち、光電子強度はゼロになってしまう。

表1の選択則を説明する。(5)式から表面光電効果の項∇・Aを落として考える。そうすると、遷移モーメント∝⟨終状態|A・P|始状態⟩と表される。終状態は検出面 = 鏡映面に関し偶対称でなければならない(上述)。運動量演算子Pは検

SURFACE BRILLOUIN ZONES

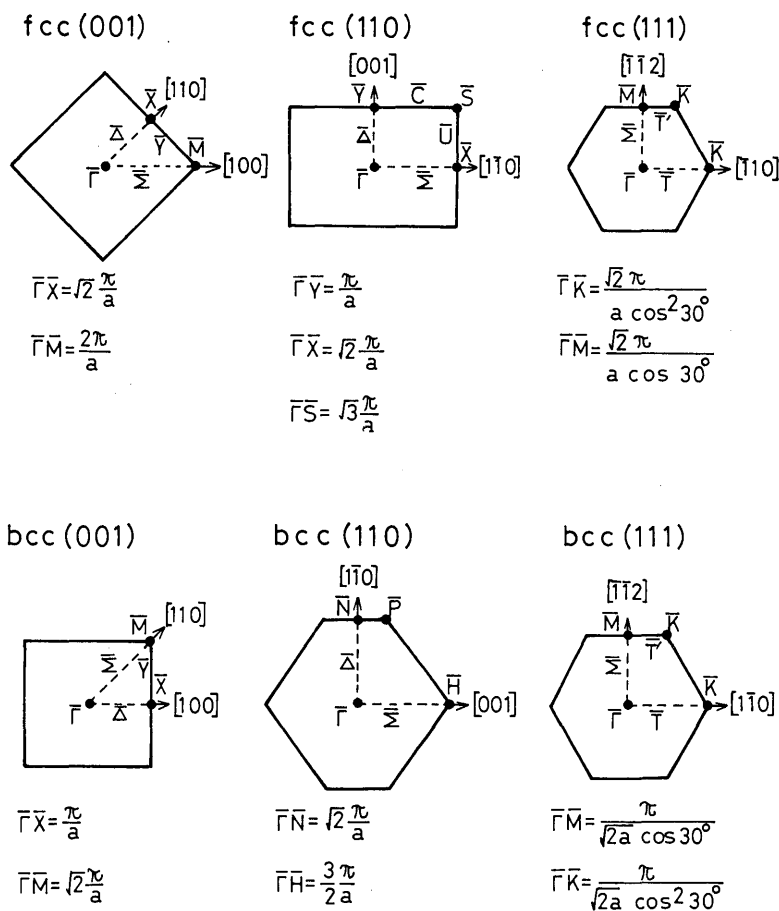


Fig. 16. The surface Brillouin zones of the three low-index faces of FCC and BCC lattices.

出面に関し偶対称であるから、Aが検出面に平行（偶対称）であるか垂直（奇対称）であるかによってA・Pは検出面に関し偶対称か奇対称かになる。遷移モーメントがゼロでないための条件は、これが鏡映操作によって符号を変えないことである。よって、Aが検出面に平行のときは偶対称の始状態が、Aが検出面に垂直のときは奇対称の始状態のみが観測されることになる。これら二つの場合が重なってしまう極限が垂直放出 ($\theta_{exi} = 0$)で、表2にその場合の選択則が載せてある。(100), (110), (111) 面はそれぞれ C_{4v}, C_{2v}, C_{3v} 対称性を持ち、従って、終状態は全対称の $\Delta_1, \Sigma_1, \Lambda_1$ であることや始状態の対称性などは群論（一重群）が教える通りである。

図18に表2の選択則の適用例を示す。p偏光 ($A_{\perp} + A_{\parallel}$) とs偏光 ($75\%A_{\parallel}$) の励起光で測定したCu(111)面の垂直放出スペクトルを比較している ($\hbar\omega = 12, 20, 26 \text{ eV}$)。²¹⁾ 三個のピークがあるが、強度は $-2.5 \sim -3 \text{ eV}$ の Λ_3 対称性のピークで規格化している。 -0.4 eV の表面準位のピーク強度はp偏光の場合の方が大きいから、この表面準位は Λ_1 対称性であることがわかる。 $-3.5 \sim -4 \text{ eV}$ のピークは、 $\hbar\omega = 12 \text{ eV}$ と 20 eV の場合はp偏光の方で強度が大きいから Λ_1 対称性の始状態からの放出と結論されるが、 $\hbar\omega = 26 \text{ eV}$ の場合は主に Λ_3 対称性の始状態からのものと言える。

原子番号の大きい元素から成る固体の場合、ス

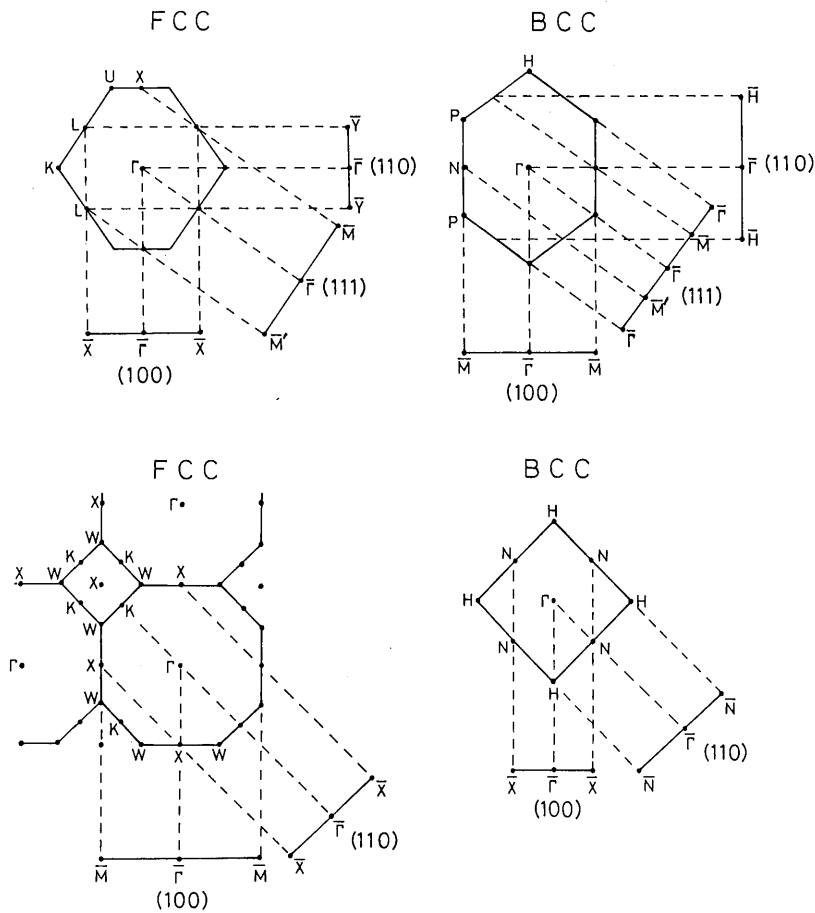


Fig.17. Relationship between the bulk Brillouin zones and the surface Brillouin zones for the three low-index lattice planes in FCC and BCC lattices.

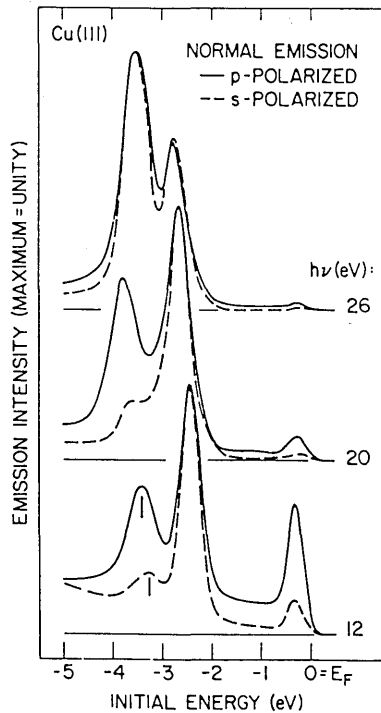


Fig. 18. Polarization-dependent normal-emission spectra of Cu (111) at $\hbar\omega = 12, 20,$ and 26eV .

ピン-軌道相互作用が大きいから、二重群の表現（既約二価表現）を使わねばならない（既約一価表現にスピン演算子 Δ_6 や Λ_6 を掛けて作る；例えば、 $\Delta_1 \times \Delta_6 = \Delta_{6(1)}$ ）。表面に垂直入射した右円偏光が励起光である場合の相対論的な選択則を表3に示す（ Δ 軸、 Σ 軸、 Λ 軸上の電気双極子遷移に対するもの）。光子は量子数1の内在的角運動量（スピン）を持っているが、円偏光した光子は伝播方向に+1または-1のはっきり決まった角運動量を持つ。+1か-1かは偏光が右回りか左回りであるかによる。表で α, β はそれぞれ光電子のスピンが運動量 p に平行、反平行であることを意味するから、左円偏光の場合は $\alpha \rightarrow \beta, \beta \rightarrow \alpha$ と交換すればよい。(001)面、(111)面からの垂直放出の場合、終状態はそれぞれ $\Delta_{6(1)}, \Lambda_{6(1)}$ である。一方、(110)面の場合には制限がない。 C_{2v} 対称（ Σ 軸）では、全ての既約一価表現の混合により一個の既約二価表現が作られ、原理的に

は全ての状態が垂直放出で観測可能となる（そのため、表では α, β の代わりに*を用いた）。光電子のスピンの向きはモット検出器または低速電子回折型検出器で決定する（参考文献11, 12中の引用文献参照）。

5.3 測定の幾何学的配置

(110)面を例にとり、励起光が直線偏光の場合に可能な三種類の測定配置を図19に示した。測定配置は5.2節の選択則に則っている。図19をよく見る前に、光の入射角度 θ_i （表面垂直から測る）を変えるとp偏光のベクトルポテンシャルの表面垂直成分 A_{\perp} と表面平行成分 A_{\parallel} の大きさがどのように変化するかを調べておく。

前に述べたように、表面では表面光電効果を誘起する局所的電磁場が存在しているが、プラズマ振動より大きいエネルギーの励起光の場合は重要でないし（吸着分子からの光電子放出に対しては常に重要でない）、取り扱いが面倒であるから、この現象を無視する〔(5)式の $\nabla \cdot A$ 項無視〕。表面における電磁場を古典的に扱い、フルネルの式を使って、 A_{\perp} と A_{\parallel} を求める。図19に対応させて、入射項はp偏光で入射面は(1 $\bar{1}$ 0)鏡映面に平行とする。さて、 A_{\perp} と A_{\parallel} の大きさは入射角および固体の誘電率 $\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ に依存する。例として、 $\hbar\omega = 30\text{eV}$ のときのNiの光学定数から求めた A_{\perp}^2 と A_{\parallel}^2 の入射角依存性を図20に示す。この依存性は、定性的には一般的なものである。入射角 θ_i が 0° のとき A は100% A_{\parallel} となるが、これは入射面が(001)鏡映面のs偏光と同じである。しかし、どの θ_i 値でも100% A_{\perp} の場合はないことを強調しておく。 θ_i を大きくしてゆくと A_{\perp}^2 は最初増大するが、直に頭打ちとなる。これは入射波と反射波が定常波を作るからである。 $\theta_i \neq 0^\circ$ の場合、必ず A_{\perp} と A_{\parallel} は混じるが、 $A_{\perp}^2/A_{\parallel}^2$ が最大になるのは $\theta_i = 50^\circ \sim 70^\circ$ である（誘電率に依存）。また、 $\theta_i \leq 15^\circ$ なら、実質的には純粋に A_{\parallel} だけとしてよい。

Table 3. Relativistic dipole selection rules for the Δ , Σ , and Λ symmetry lines of the cubic lattice with normally incident right-circularly-polarized light.

相対論的雙極子遷移選択則 (右円偏光, 立方格子)

Δ 軸上での遷移

	$\Delta_6 (1)$	$\Delta_7 (2)$	$\Delta_7 (2^*)$	$\Delta_6 (5)$	$\Delta_7 (5)$
$\Delta_6 (1)$	-	-	-	α	β
$\Delta_7 (2)$	-	-	-	β	α
$\Delta_7 (2^*)$	-	-	-	β	α
$\Delta_6 (5)$	β	α	α	-	-
$\Delta_7 (5)$	α	β	β	-	-

Σ 軸上での遷移

始状態 \ 終状態	$\Sigma_5 (3, 4)$	$\Sigma_5 (1, 2)$	$\Sigma_5 (3, 4)$	$\Sigma_5 (1, 2)$
$\Sigma_5 (1)$	*	-	-	-
$\Sigma_5 (2)$	-	-	*	-
$\Sigma_5 (3)$	-	*	-	-
$\Sigma_5 (4)$	-	-	-	*

Λ 軸上での遷移

始状態 \ 終状態	$\Lambda_6 (1)$	$\Lambda_6 (2)$	$\Lambda_4 (3) \Lambda_5 (3)$	$\Lambda_6 (3)$
$\Lambda_6 (1)$	-	-	β	α
$\Lambda_6 (2)$	-	-	β	α
$\Lambda_4 (3) \Lambda_5 (3)$	α	α	-	β
$\Lambda_6 (3)$	β	β	α	-

図19に戻る。励起光がp偏光であるときの、垂直放出、偶対称配置の斜め放出、奇対称配置の斜め放出の三つの場合が描いてある。垂直放出の配置については、5.2節で述べたことから理解できるであろう。偶対称配置の斜め放出の場合、光の入射面と光電子の検出面は同一の鏡映面内にある。つまり、 A_{\perp} と A_{\parallel} はともに検出面にあり、検出面=鏡映面に関し偶対称である。表1によると、偶対称の始状態のみが観測される。一方、奇対称配置の斜め放出の場合は、光電子の検出面を光の入

射面と直交する別の鏡映面にとる。このとき、検出面に関し A_{\perp} は偶対称だが、 A_{\parallel} は奇対称であることに注意して欲しい。 $\theta_i \neq 0^\circ$ の場合は偶奇両方の対称性の始状態が観測されるが、 $\theta_i = 0^\circ$ のときは、 $A_{\perp} = 0$ であるから、奇対称の始状態のみが観測される。

5.4 表面準位

固体表面(真空-固体界面)では三次元の周期性が失われているため、バルクのものとは別種の

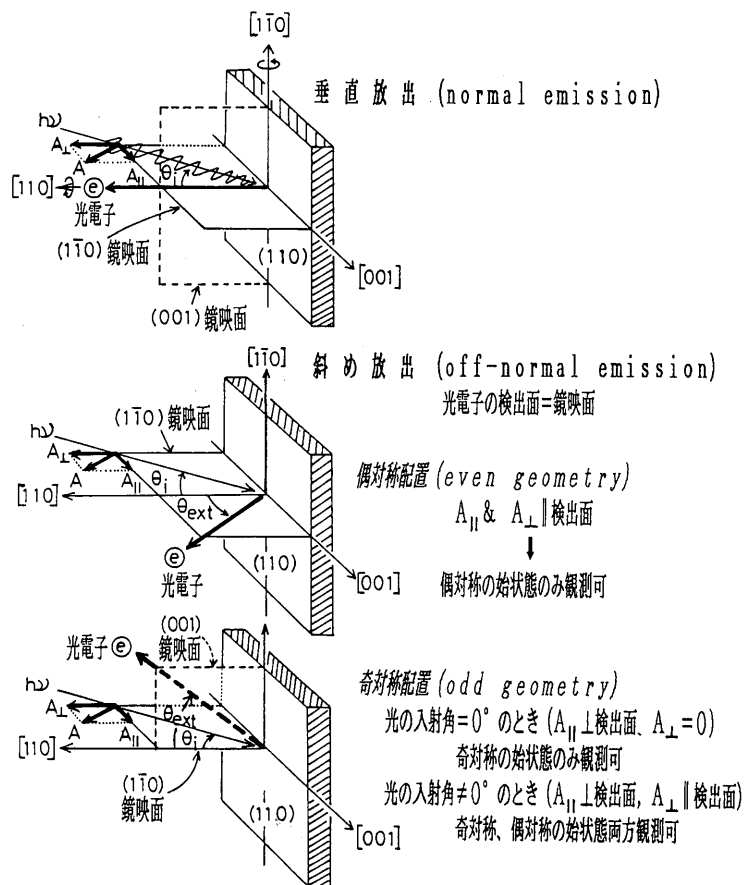


Fig. 19. Illustration of the normal-emission geometry, and the even- and odd-symmetry off-normal emission geometries.

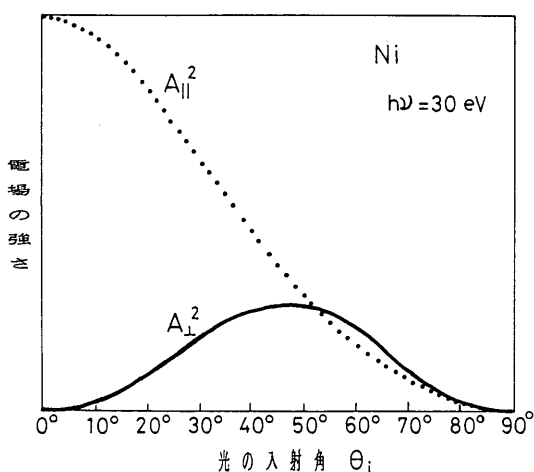


Fig. 20. Calculated relative components of polarization (A_{\perp}^2 and A_{\parallel}^2) as a function of the angle of incidence of p-polarized light.

電子準位が存在し得る。これは表面準位と呼ばれ、図21(a)に示すように、真空側と固体側の両側で減衰する波動関数を持つ(普通、真空準位 E_{vac} 以下の束縛準位を指す)。清浄表面の表面準位を真性表面準位とよび、秩序吸着面の外因性のものと区別する。表面準位が、表面に射影されたバルクバンド(PBB;(b)の斜線部)と重ならないとき表面(束縛)準位[surface state;ss], 重なるとき表面共鳴(準位)[surface resonance;sr]と呼ばれる。真空準位より上では真空側の波動関数(平面波)が表面近傍に侵み込むが、バルクのブロッホ波とうまくつながる場合は表面共鳴となる。うまくつながらなくてすぐ減衰する場合は減衰状態(evanescent state)となることは前に述べた。表面準位にはタム型とショックレー型がある。

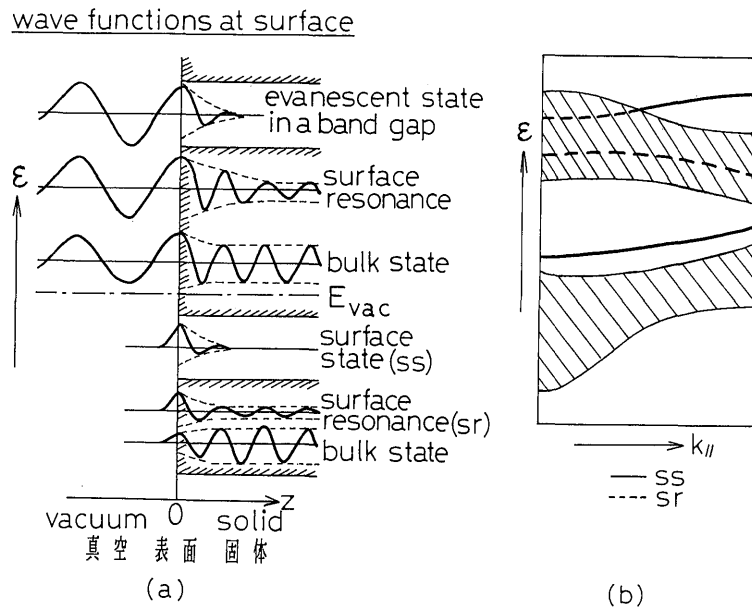


Fig.21 . (a) Different types of wave functions at surface. (b) Schematic illustration of surface states (ss) and surface resonances (sr) in hypothetical $\epsilon - k_{||}$ band-structure diagram.

タム準位は、表面原子のポテンシャルがバルク内原子のポテンシャルとかなり異なるためにバルクバンドから分離した束縛準位で（バンドの曲がりの効果ともみなせる）、バンドの幅が狭い場合や状態密度の端が切り立っていて表面のポテンシャルが大きい場合に形成される。ショックレー準位は、表面とバルクのポテンシャルがあまり変わらないときにも、バルクでのバンドギャップ生成の条件が表面で失われるために（半導体の場合、直観的には、表面原子の電子結合が切断されるため、と考えてもよい）出現するもので、ブリルアンゾーン境界でのギャップ内やバンドとバンドの交差による混成ギャップ内に存在する。要するに、境界条件の違いからバルクバンドギャップ中に許されるようになったシュレーディンガー方程式の解がショックレー型の表面準位である。半導体表面のダングリングボンドや金属表面の sp -表面準位はショックレー型、 $Cu3d$ バンド直上にある d -表面準位はタム型の例とされている。

表面準位からの光電子放出をバルクバンドから

のものを実験的に区別するのは容易ではないが、下記の三つの条件が役に立つ。

表面準位の判定条件：

- (1) 表面準位は二次元性をもつから、 k_{\perp} 分散はない。従って、 $k_{||}$ を一定に保って ω だけ変えてもそのピーク位置は変わらない。
- (2) 表面準位は表面の完全さ、清浄さに敏感である。従って、表面の結晶性を損ねたり、表面に何かを吸着させて汚染すると、表面準位は消失する。
- (3) 表面準位はPBB構造のギャップ内にある。

幾つか注意すべきことがある。条件(1)は必ずしも表面準位を保証しない。バルク準位からの光電子放出で、自由電子状態に近似できる終状態が存在しないときは（我々は、それが存在しているのかどうか、予め知らされてはいない）、光電子の放出方向に沿った一次元状態密度の構造が観測され、これは ω に対し分散を示さないからである。次

に、条件(2)についてであるが、どの物質の吸着にも表面準位は消失するという保証はないし、表面の不秩序や汚染によってバルク準位からの光電子放出ピークも敏感に消失する例が知られており、注意が必要である。表面共鳴は条件(3)を満たさないし、バルク状態と強く混じると幅が広がるから観測しにくくなる。また、振幅が表面で増幅されたバルク状態と表面共鳴の区別はあいまいである。要するに、(1)-(3)の条件に頼って表面準位のピークを先に同定するのは得策ではない。三つの条件に反するバルク準位からのピークを先に探して、残りのピークを検討するのが常道である。

6. さいごに

本稿はバンドマッピングする角度分解光電子分光法の原理に話の重点をおいたため、金属清浄表面への僅かな応用例しか紹介しなかったし、吸着面や半導体表面の話は一切しなかった(1985年までの研究例は文献8, 29参照)。半導体の場合、表面再配列や表面欠陥の問題があって研究は著しく遅れている。SiやGeといった代表的な半導体ですらバルクバンドのマッピングはなされていない。表面状態を規定しない多結晶試料で調べられてきた興味ある物質や新しく開発される新機能物質などと併せ今後の課題である。ここで注意したいのは、光電子分光は表面という窓口を通して情報を得ざるをえないため、否応なく表面研究をしているのだ、ということである。最後に、測定試料さえ用意すれば角度分解紫外光電子分光実験を実施できる我が国唯一の装置が高エネルギー物理学研究所の放射光共同利用実験施設にあること、また、分子科学研究所と東京大学物性研究所でも近い将来実施できる可能性があることを付言しておく。

文 献

- 1) 相原淳一他著, 共立化学ライブラリー16電子の分光(共立出版, 1978).
- 2) 小間 篤他編, 表面物性工学ハンドブック(丸善, 1987).
- 3) M. Cardona and L. Ley(eds.), Photoemission in Solids I, II (Springer-Verlag, 1978, 1979).
- 4) B. Feuerbacher and R. F. Willis, J. Phys. **C9**, 169 (1976).
- 5) B. Feuerbacher, B. Fitton, and R. F. Willis (eds.), Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces (Wiley, 1978).
- 6) Y. Petroff and P. Thiry, Applied Optics **19**, 3957 (1980).
- 7) F. J. Himpsel, Applied Optics **19**, 3964 (1980).
- 8) E. W. Plummer and W. Eberhardt, Advan. Chem. Phys. **49**, 533 (1982).
- 9) R. Courths and S. Hüfner, Physics Reports **112**, 53 (1984).
- 10) 佐川 敬, 小林悌二, 日本結晶学会誌**20**, 116(1978).
- 11) M. Campagna, Physica **127B**, 117 (1984); J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 1491 (1985).
- 12) U. Heinzmann, Physica Scripta **T17**, 77(1987).
- 13) W. F. Krolikowski and W. E. Spicer, Phys. Rev. **185**, 882 (1969).
- 14) P. J. Feibelman and D. E. Eastman, Phys. Rev. **B10**, 4932 (1974).
- 15) A. Goldmann, A. Rodriguez, and R. Feder, Solid State Commun. **45**, 449 (1983).
- 16) H. Wern and R. Courths, Surface Sci. **152/153**, 196 (1985).
- 17) P. F. Kane and G.B. Larrabee (eds.), Characterization of Solid Surfaces (Plenum Press, 1974).
- 18) 日本化学会編, 新実験化学講座**18**界面とコロイド(丸善, 1978).
- 19) 鈴木 洋, 脇谷一義, 日本物理学会誌**28**, 705(1973).

- 20) S. D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **50**, 526 (1983).
- 21) J. A. Knapp, F. J. Himpsel and D. E. Eastman, Phys. Rev. **B19**, 4952 (1979).
- 22) P. Heimann, H. Miosga, and H. Neddermeyer, Solid State Commun. **29**, 463 (1979).
- 23) N. E. Christensen, Solid State Commun. **38**, 309 (1981).
- 24) R. Courths, Solid State Commun. **40**, 529 (1981).
- 25) E. Dietz, F. J. Himpsel, and D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **41**, 1674 (1978).
- 26) J. G. Nelson, S. Kim, W. J. Gignac, R. S. Williams, J. G. Tobin, S. W. Robey, and D. A. Shirley, Phys. Rev. **B32**, 3465 (1985).
- 27) M. A. Mueller, A. Samsavar, T. Miller, and T. -C. Chiang, Phys. Rev. **B40**, 5845 (1989).
- 28) J. Hermanson, Solid State Commun. **22**, 9 (1977).
- 29) 匂坂康男, 分光研究**35**, 337 (1986).

きいわーと

固体表面(solid surface)

清浄表面の場合は最外の原子層ただ一層を指す。単原子層以下の吸着子(原子・分子)が存在する場合は、固体の最外原子層と吸着子層の二層を表面と呼ぶ。表面より下の数原子層で、電子構造や結晶構造がバルクとは異なる領域を表面層(selvedge)と呼び、表面とは区別する。

清浄表面(clean surface)

理想的表面(思想的な劈開面)と実在表面に分類される。実在表面には清浄化はしたが清浄さを調べていない cleaned surface と清浄さを確認した原子的清浄表面(atomically clean surface)とがある。原子的清浄表面とはオージェ電子分光の検出限界(単原子層の0.1%以下)内で不純物が検出できない表面をいうが、これに表面の結晶性の良さ(平滑な単結晶面)の意味も含めるのが普通である。

表面再配列(surface reconstruction)

表面の原子は片側の最近接原子がないため、表面近傍の原子配列は固体内部とは一般に異なる。その変化が固定内部の表面に平行な格子面に沿っての二次元対称性を変えるようなものである場合、表面再配列と呼ばれる。一方、固体内部の二次元対称性は変えない(面内の一様なシフトもない)が、表面に垂直方向の面間隔のみ変えるような構造変化は表面緩和(surface relaxation)と呼ばれる。

表面準位(surface state)

表面近傍にのみ存在する一電子準位で、バルクバンドのギャップ内にできる。エネルギー的にバルクの準位と重なって混じりがあるものは表面共鳴(状態)[surface resonance (state)]と呼んで区別する。吸着子の電子準位に基づくものは表面準位とは通常呼ばない。表面準位は表面の物性を支配する重要な因子

であり、表面の化学的活性にも深く関係する。境界条件の違いからギャップ内で許されるようになったシュレーディンガー方程式の解をショックレー型表面準位、表面でのポテンシャルがバルクと大きく異なるために出現するものをタム型表面準位と呼んで区別することがある。また、このような結晶ポテンシャルに起因するもの以外に、金属表面のすぐ外側の電子に働く鏡像力によって真空準位直下にできる鏡像力表面準位がある(逆光電子分光で観測できる)。

表面光電効果(surface photoelectric effect)

表面近傍での光遷移に基づく光電子生成の現象。表面近傍の光遷移確率は以下のようにして導かれる。一般に光学遷移の行列要素 M_{ji} は $\langle f | 2A \cdot P - i\hbar \nabla \cdot A | i \rangle$ に比例する($\langle f |, | i \rangle$ はそれぞれ始状態、終状態、 P は電子の運動量演算子、 A は光のベクトルポテンシャル)。均一な誘電体中では $\nabla \cdot A = 0$ 。交換関係を使って、 $M_{ji} \propto \langle f | \nabla V | i \rangle$ と書ける(V は結晶ポテンシャル)。 V を無理にバルクの成分 V_b と表面の成分 V_s に分離する。 V_s だけを残し、表面近傍では $\Delta \cdot A \neq 0$ (表面の局所的電磁場)なので、この項を強引に復帰させると、表面光電効果の遷移行列は $\langle f | \nabla V_s | i \rangle$ 項と $\langle f | \nabla \cdot A | i \rangle$ 項の和に比例する。 $\nabla \cdot A$ 項はプラズマ振動よりも低エネルギーの励起光で重要である。

表面放出(surface emission)

外部(真空側)平面波の固体内侵み込み部分を終状態とする光電子放出。この場合、バルクの電子準位とうまく接続されている外部平面波は除外し(バルクの過程として扱える)、うまく接続できず固体内ですぐ減衰するもの(evanescent state)に限定する。二次電子分光ではバンドギャップ放出(band gap emission)として知られる。

