

# 時間分解軟 X 線光電子分光法による表面キャリアダイナミクス研究の進展

山本 達

東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

松田 巖

東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

**要旨** 放射光は約50ピコ秒の時間幅を持ったパルス光源であり、超短パルスレーザーと放射光を組み合わせた時間分解軟 X 線光電子分光法は、50ピコ秒の時間分解能でピコ～ミリ秒の広い時間範囲における物質の電子状態の過渡的变化を追跡することを可能にする。本稿では、我々が東京大学アウトステーション SPring-8 BL07LSU において開発した時間分解軟 X 線光電子分光システムにおける実験技術の詳細について解説し、このシステムを利用した実験例として半導体表面のキャリアダイナミクスについての研究を紹介する。また、時間分解光電子分光法の将来展望について述べる。

## 1. はじめに

時間分解分光は、物質の時々刻々の変化を分光的手法で観測することで、化学反応に代表される物質変化のメカニズムを解明することを目指した研究分野である。一方、現代社会においてパソコンや携帯電話に代表される電子デバイスにおけるエレクトロニクスの微細化・集積化はナノメートルオーダーの空間スケールに到達している。ナノメートルオーダーの空間スケールにおけるメカニズムの解明には、原子・分子が持つフェムト秒オーダーの時間スケールでの情報が必要であり、時間分解分光の重要性は益々増している。また、細胞と外界の界面を構成する生体膜では、その構成生体分子の動的性質（ダイナミクス）に起因する流動性が、シグナル伝達・分子輸送・細胞接着などの生体膜の機能発現に不可欠な役割を果たしており、生体膜の構成生体分子のダイナミクスを解明することが重要である。このように時間分解分光を用いた物質のダイナミクス研究は、化学・工学・物理・生物などの広い領域において、現在重要な研究分野となっている (Fig. 1)。

物質のダイナミクスは階層的であり、フェムト秒からミリ秒以上に亘る広い時間スケールにおいて、各時間スケールにおいて特徴的なダイナミクスを示す。例えば固体表面の化学反応において、分子内や分子間の結合の切断・形成は分子の振動周期に相当するフェムト秒のスケールでおきるが、表面拡散・反応中間体の生成・脱離といった化学反応の素過程はピコ秒以上の時間スケールで進行する。さらに、これらの素過程は活性化障壁をもった過程であり、温度によってその時間スケールは変化する。従って、ダイナ

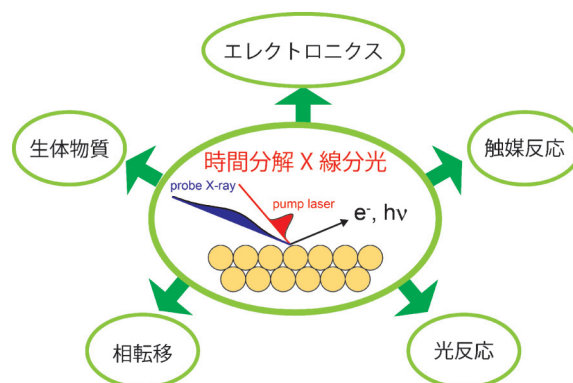


Fig. 1 (Color online) Application research areas of time-resolved X-ray spectroscopies

ミクス研究を通じた物質の理解には、各時間スケールにおけるダイナミクスを包括的に理解するクロノロジー（年代記）的ダイナミクス研究が必要である。

X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS) は、物質表面の電子・スピン・化学状態を直接観測することが可能で、元素選択性・定量性・化学的環境に敏感といった特徴を持った非常に強力な実験手法である。X 線光電子分光法の時間分解測定には、(1)検出器の時間分解能を利用する方法、(2)光源の時間分解能を利用する方法、(3)物質の電子遷移を利用する方法など様々な時間分解 X 線光電子分光法が存在し、それに応じて測定可能な時間スケールもフェムト秒から秒（以上）と幅広い<sup>1)</sup>。本稿では、(2)の放射光光源の時間分解能を利用したピコ秒時間分解軟 X 線光電子分光について紹介する。

まず最初に放射光の時間分解能を利用した時間分解実験の基礎となる放射光の時間構造について紹介したい。放射光の時間構造には、蓄積リングにおける電子の加速機構に起因して、バンチ幅  $T_d$ 、バンチ間隔  $T_{RF} \times n$ 、周回時間  $T_{Rev}$  という3つの特徴的な時間パラメーターが存在する (Fig. 2(a))<sup>2)</sup>。バンチ幅  $T_d$  は数十ピコ秒、バンチ間隔  $T_{RF} \times n$  はナノ秒オーダー、周回時間  $T_{Rev}$  はマイクロ秒オーダーと階層的な時間構造を持つ。蓄積リング内に電子を安定に周回させるためには、放射光放出によりエネルギーを失った電子にエネルギーを補給する必要がある。そのために蓄積リング内に設置された高周波加速空洞 (RF cavity) の高周波電場により電子を加速する。蓄積リング内を安定に周回できる電子は高周波電場を特定の位相 (安定位相) で通過する電子に限られるため、電子は集団化し電子バンチを形成する。電子がバンチ化することに伴い、その電子バンチから発生する放射光はパルス化する。放射光のパルス幅は、電子バンチの進行方向の広がり (バンチ幅) に相当する。放射光のパルス幅、すなわち電子のバンチ幅は、蓄積リングの運転モードにもよるが半値全幅 FWHM で通常約 50 ps である<sup>1)</sup>。蓄積リングに安定に存在できる電子バンチの数は、RF cavity の高周波電場の周波数と電子のリング周回周波数の整数比で決まり、この整数比をハーモニック数と呼ぶ。SPring-8 の場合、RF cavity の周波数は 508.58 MHz、リング周回周波数は 209 kHz であり、ハーモニック数は 2436 になる。このハーモニック数は、蓄積リング内で電子を安定に蓄積できる場所の数であり、

その場所を RF バケットと呼ぶ。このハーモニック数だけある RF バケットの内、どの RF バケットにどれだけの電子を蓄積するか (バンチ電流) は蓄積リングの運転モードによって選択することができ、様々なフィリングパターンが実現可能である。その結果、バンチ間隔は、1.966 ns (RF cavity 周波数 508.58 MHz より) だけでなく 1.966 ns の整数倍をとることができる。これらは光学レーザー光にない放射光特有の特徴である。Fig. 2(b-d) に、我々が SPring-8 で時間分解光電子分光実験に使用する蓄積リングのフィリングパターン (セベラルバンチモード) の例を示す。Fig. 2(b) に示す「Dモード」運転では、蓄積リングに孤立バンチ 5 個と電子バンチが連なったバンチトレイン 1 個が存在する。孤立バンチ同士のバンチ間隔は 684.3 ns と離れているのに対し、バンチトレイン内では隣接する RF バケットに電子が入っているためにバンチ間隔は 1.966 ns と小さい。

以下本稿では、第 2 章で我々が SPring-8 BL07LSU において開発した時間分解軟 X 線光電子分光ステーションについて説明する。第 3 章でこの時間分解軟 X 線光電子分光法を用いた研究例として半導体表面のキャリアダイナミクスについての研究を紹介する。第 4 章で将来展望について述べた後、第 5 章でまとめる。

## 2. 実験手法：時間分解軟 X 線光電子分光ステーション

光電子分光実験は各放射光施設で実施される一般的な実験手法であるが、時間分解測定では専用の実験装置の開発が必要になる。第 1 章で述べたように放射光は原理的にパルス光源であり、通常の光電子分光実験は約 100 MHz の繰返し周波数で測定が行われる。これに対し、ポンププローブ法を用いた時間分解光電子分光実験では 100 kHz ~ 1 kHz で実験が行われる。そのため、通常の光電子分光装置をそのまま用いた場合、単純計算で 1000 ~ 100,000 倍時間が余計にかかることになる。

本章では、我々が SPring-8 BL07LSU において開発した時間分解軟 X 線光電子分光ステーションにおいて、どのようにしてこの困難を解決したか説明する。Fig. 3 に時間分解軟 X 線光電子分光ステーションの概略図を示す。この実験ステーションを構成する以下の 4 つの要素について紹介する。(1) 高輝度軟 X 線ビームライン、(2) 新規飛行時間型 2 次元角度分解電子分析器、(3) レーザー、(4) 放射光とレーザーの同期。

### 2.1 SPring-8 BL07LSU

SPring-8 BL07LSU は世界初の分割型クロスアンジュレータを光源として採用した高輝度軟 X 線アンジュレータビームラインである<sup>3)</sup>。分割型クロスアンジュレータは、SPring-8 の長直線部に設置された 27 m の長尺アンジュ

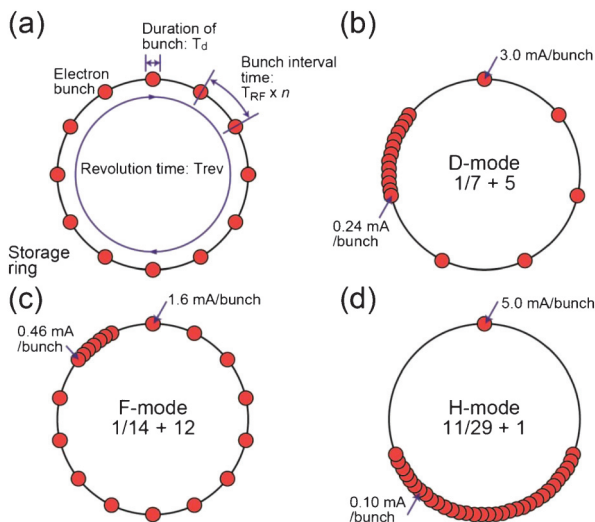
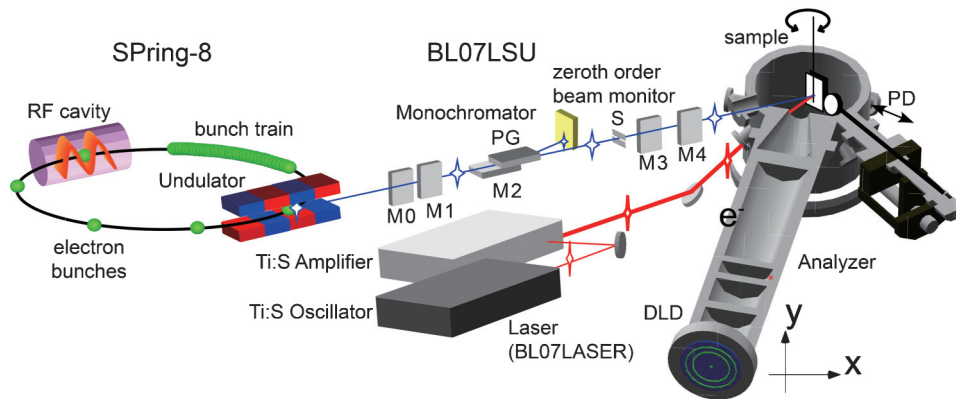


Fig. 2 (Color online) (a) Time structure of SR storage ring. There exist three characteristic temporal parameters: duration of bunch ( $T_d$ ), bunch interval time ( $T_{RF} \times n$ ), and revolution time ( $T_{Rev}$ ). (b, c, d) Examples of filling patterns of SR storage ring at SPring-8 used for time-resolved photoelectron spectroscopy (PES) experiments: (b) D-mode, 1/7-filling + 5 bunches, (c) F-mode, 1/14-filling + 12 bunches, (d) H-mode, 11/29-filling + 1 bunches. The ring currents in all the filling patterns are kept at 100 mA.



**Fig. 3** (Color online) Schematic overview of time-resolved PES system at SPring-8 BL07LSU. Time-resolved measurements are performed with SPring-8 several bunch mode (D-mode) which consists of five electron bunches and a bunch train. Synchrotron radiation (SR) pulses, generated at the undulator, pass through a monochromator, being composed of mirrors (M0, M1, M2), a plane-grating (PG), and an exit slit (S). The SR beam is focused by post focusing mirror (M3 and M4) at a sample position. A Ti:Sapphire laser system (BL07LASER) is installed at the beamline. The sample is irradiated by both SR and laser pulses. Timing of the light pulses is checked with a zeroth-order beam monitor after PG and a photodiode (PD) in an experimental chamber. Photoelectrons, emitted from a sample, are analyzed by a time-of-flight spectrometer, equipped with a two dimensional delay-line-detector (DLD).

レータであり、合計 8 台の水平/垂直偏光型 8 の字アンジュレータセグメントおよび移相器から構成される。水平と垂直偏光型 8 の字アンジュレータセグメントはそれぞれ水平及び垂直の直線偏光の軟 X 線を発生し、セグメント間の移相器を調整することで、左右円偏光を発生させるだけでなく偏光面内の直線偏光角も任意に変更することができる。本ビームラインでは偏角連続可変の Monk-Gillieson 型不等刻線間隔平面回折格子分光器を採用し、不等間隔平面回折格子として刻線密度 600 line/mm と 1200 line/mm のものを使用している。アンジュレータや分光器の設計・性能評価の詳細については、論文<sup>3)</sup>において報告しているので参照されたい。現在、以下に示す光学性能を有した軟 X 線が時間分解光電子分光ステーションにおいて利用可能になっている。(1)光エネルギー 250–2000 eV, (2)分解能 10,000 以上, (3)スポットサイズ (水平×垂直) 50×10 μm<sup>2</sup> 以下, (4)光フラックス 10<sup>12</sup> photons/sec, (5)偏光切換：直線偏光 (水平・垂直), 左右円偏光。

## 2.2 電子分析器

本実験ステーションでは、時間分解光電子分光測定用の電子分析器として飛行時間 (TOF) 型 2 次元角度分解電子分析器 ARTOF10k (VG Scienta) を採用した。この電子分析器は、VG Scienta 社と共同で開発した軟 X 線仕様のものであり、運動エネルギー 1000 eV までの光電子の 2 次元角度分解測定 (最大取込角 ±18°, 角度分解能 0.08°) が可能である。

まず TOF 型電子分析器の測定原理について、簡単に紹介したい。TOF 型電子分析器において、光電子の運動エネルギー  $E_{kin}$  は光電子の飛行時間  $t$  から求められる<sup>4)</sup>。

$$E_{kin} = \frac{m_e}{2} \left( \frac{d}{t} \right)^2 \quad (1)$$

ここで  $m_e$  は電子の質量、 $d$  は電子の飛行距離である。式(1)を時間微分すると、次の式が得られる。

$$\Delta E_{kin} = \sqrt{\frac{8E_{kin}^3 \Delta t}{m_e}} \frac{1}{d} \quad (2)$$

式(2)から、TOF 型電子分析器のエネルギー分解能  $\Delta E_{kin}$  は、電子の運動エネルギー  $E_{kin}$ 、飛行時間の決定精度  $\Delta t$ 、電子の飛行距離  $d$  の関数であることが分かる。従って、TOF 型電子分析器のエネルギー分解能を高める ( $\Delta E_{kin}$  を小さくする) ためには、 $E_{kin}$ 、 $\Delta t$  を小さくする、 $d$  を大きくすることが有効であることが分かる。

ARTOF10k は、TOF 管、静電レンズ、位置敏感型電子検出器から構成される。TOF 管に組み込まれた静電レンズは、光電子を減速する ( $E_{kin}$  を小さくする) ことで光電子の飛行時間を長くし、エネルギー分解能  $\Delta E_{kin}$  を向上させる役割を果たしている。位置敏感型電子検出器は、マイクロチャンネルプレート MCP と 2 次元ディレイライン検出器 DLD (RoentDek Handels GmbH) から構成されている。光電子が検出器に到着した時間と場所 ( $x, y$ ) は、それぞれ MCP と DLD によって決定される。光電子の飛行時間 ( $t$ ) を決定するためには、光電子が検出器に到着した時間に加え、光電子が試料から放出された時間 (すなわち、放射光が試料に当たった時間) を知る必要がある。放射光が試料に当たった時間を求めるためには、試料表面で反射または散乱された放射光を検出器で検出する。試料・検出器間の距離と光の速度が既知であるため、検出器で反射 (散乱) 光を検出した時間から、光が試料に当たった

(光電子が試料から放出された時間) 時間を逆算する。このようにして検出器で得られた光電子の飛行時間及び到着位置  $(t, x, y)$  は、静電レンズの設定電圧から電子軌道を計算しそこから導出される変換マトリックスにより、試料位置での光電子の運動エネルギー、放出角度  $(E, \varphi, \theta)$  に変換される。なお、検出器における光電子の飛行時間及び到着位置  $(t, x, y)$  の記録は、ARTOF10k にトリガー信号が送られた時のみ行われる。

この TOF 型 2 次元角度分解電子分析器 ARTOF10k には、通常光電子分光測定において使用される半球型電子分析器と比較して次の 3 つの特徴がある：(1) 高エネルギー分解能と高い検出効率の両立、(2) 2 次元角度分散の同時測定、(3) パルス光源の必要性。

まず(1)高エネルギー分解能と高い検出効率の両立に関して、半球型電子分析器の場合、高エネルギー分解能を達成するためには、電子分析器の入射スリットを狭める必要があり検出効率は必然的に低下してしまう。これに対し、ARTOF10k はスリットレスの電子分析器であり、エネルギー分解能は光電子の飛行時間  $t$  と時間の決定精度  $\Delta t$  の比で決定される。結果として、高エネルギー分解能測定の場合、ARTOF10k は半球型電子分析器と比較して約 250 倍高い検出効率を持つことが報告されている<sup>5)</sup>。なお、エネルギー分解能を必要としない測定の場合、仮に半球型電子分析器の入射スリットを全開にしたとすると、両者の検出効率は同じになる。次に(2)2次元角度分散の同時測定であるが、半球型電子分析器の場合、2次元検出器のある 1次元方向は必ずエネルギー分散方向となり、2次元角度分解光電子スペクトルを測定するためには、試料または分析器を回転する必要がある。これに対し、ARTOF10k の場合、エネルギー分散は時間軸にあるため、2次元検出器を使って 2次元角度分散の同時測定が可能になる。従って ARTOF10k では、試料と分析器を固定したままフェルミ面マッピングの同時測定が可能である。そして、(3)ARTOF10k では光電子の飛行時間測定のためにパルス光源を必要とする。パルス光源の繰り返し周波数に関して、測定している光電子がその前後の光パルスからの光電子と時間領域で重なってはいけないという制限がある。例えば、ARTOF10k における運動エネルギー 100 eV の光電子の典型的な飛行時間は約 280 ns である。第 1 章で紹介したように、SPring-8 の運転モードの 1 つである「D モード」運転では、孤立バンチ同士は 684.3 ns 離れているのに対し、バンチトレイン内では電子バンチは 1.966 ns しか離れていない。バンチトレイン由来の放射光を光電子分光測定に使用すると、前後の放射光パルスからの光電子が時間領域で重なってしまうため、ARTOF10k を用いた光電子測定は孤立バンチ由来の放射光パルスのみを用いて行う必要がある。これは、2.4 章で述べるように時間同期・遅延時間制御システムを用いて孤立バンチ由来の放射光パルスにのみ ARTOF10k にトリガー信号を送ることで可能になっ

ている。さらに、トリガー信号毎に光電子スペクトルを独立に取得することが可能であるため、ポンプ光とプローブ光の時間差を一定に保ったまま、SPring-8 のセベラルバンチモードにおける孤立バンチのバンチ間隔を利用して、異なる放射光パルスをそのまま時間差の異なるデータ点として収集するワンポンプ・マルチプローブ法を実現できる。これにより、実際の時間分解データの測定効率を約 10 倍高めることができた。

### 2.3 レーザー

ポンプ・プローブ型時間分解測定では、現象を引き起こす「ポンプ光」が不可欠である。本ステーションでは超短パルスレーザーシステムをビームラインに建設した。超短パルスレーザーシステムは、Ti:Sapphire (Ti:S) モードロック発振器と Ti:S マルチパス増幅器から構成される。Ti:S モードロック発振器 (Halcyon, KMLabs) は、連続光レーザー (Millennia Pro5sJ, Spectra-Physics) によって励起され、高繰り返し・低パワーのフェムト秒レーザーを発生する (光エネルギー 1.48–1.65 eV (840–750 nm)、パルス幅 ~ 20 fs、パルスエネルギー ~ 4 nJ/pulse、繰り返し周波数 84.76 MHz)。この高繰り返し・低パワーレーザーはさらに、Nd:YLF レーザー (Darwin-527, Quantronix) により励起される Ti:S マルチパス増幅器 (Odin-II HE, Quantronix) にシード光として導かれ、低繰り返し・高パワーレーザーに変換される (パルス幅 ~ 35 fs、パルスエネルギー ~ 2.5 mJ/pulse、繰り返し周波数 1–2 kHz)。また、高繰り返し・低パワーレーザーを RTP (Rubidium Titanyl Phosphate) 結晶を用いた高繰り返し Pockels セル (Leysop Ltd.) パルスセレクターに導き、繰り返し周波数を 1 MHz–1 kHz に下げることが可能である。従って本実験ステーションでは、研究対象となる実験系に応じて最適なポンプ光の繰り返し周波数やパワーを選択することが可能になっている。

### 2.4 放射光とレーザーの同期

放射光施設においてレーザーポンプ・放射光プローブ型の時間分解測定を行うためには、レーザーと放射光という全く異なる 2 つの光源を同期し、更にその相対時間差 (遅延時間) を制御する必要がある。これは 1 つの光源からポンプ光とプローブ光を作り出す光学領域の時間分解測定と大きく異なる点である。レーザーと放射光の時間同期・遅延時間制御を行う際には、放射光を基準としレーザーを時間同期・遅延時間制御させる方法が取られる。

本実験ステーションでは、IQ (in-phase and quadrature) 変調回路を基本としたレーザーと放射光の時間同期・遅延時間制御システム (Fig. 4) を開発した。このシステムは、蓄積リング内の RF cavity の高周波電場を駆動している RF 信号 (508.58 MHz) を基準信号とする。トリガー・クロック遅延装置 (CANDOX 84DgR5A01) は、カウン

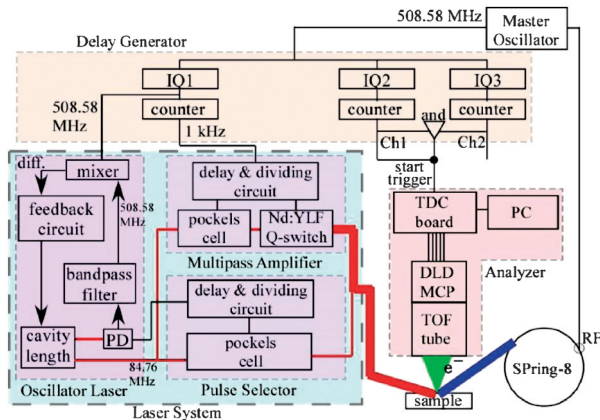


Fig. 4 (Color online) Schematic of timing synchronization and control system for time-resolved PES system at SPring-8 BL07LSU. (Reprinted from M. Ogawa et al., Rev. Sci. Instrum., 83 (2012) 023109.[6])

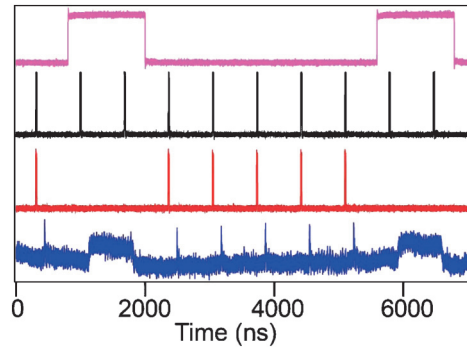


Fig. 5 (Color online) Start trigger signal for the operation of a time-of-flight analyzer in the several bunch mode of SPring-8. Unequally-spaced start trigger signal (3<sup>rd</sup> from the top) is generated by a delay generator from the equally-spaced signal (2<sup>nd</sup> from the top) and the mask signal (top). Also shown is the time structure of SR pulses in SPring-8 several bunch mode (D-mode) operation (bottom).

タと IQ 変調を用いて、入力された RF 基準信号を指定値で分周するとともに高分解能の遅延を加えて出力する。遅延時間は入力信号の 1 周期 ( $1/508.58 \text{ MHz} \sim 1.966 \text{ ns}$ ) 以下の時間も設定可能であり、遅延時間設定分解能は約  $0.01 \text{ ps}$  である。また目的に応じ、サイン波・TTL・NIM など様々な出力レベルの信号を出力することが可能で、出力信号ジッタは約  $1 \text{ ps}$  である。

この遅延装置からの信号は、モードロック発振器、マルチパス増幅器、電子分析器 ARTOF10k へ送られる。モードロック発振器より発生するレーザーパルスの繰り返し周波数は、レーザー共振器長で決定される。このレーザー共振器長に対してフィードバックをかけることによってレーザーを放射光に同期させる。具体的には、遅延装置からモードロック発振器へ  $508.58 \text{ MHz}$  のサイン波を送り、レーザー共振器内でフォトダイオードにより検出したレーザーの繰り返し周波数の 6 倍高調波成分との差周波数がゼロになるように、レーザー共振器長にピコモーター及び piezo 素子を用いてフィードバックをかけている。レーザーの遅延時間の制御は、遅延装置からモードロック発振器へ送る  $508.58 \text{ MHz}$  のサイン波のタイミングを変えることで行っている。また、マルチパス増幅器内の Pockels セル及び Q スイッチ Nd:YLF ポンプレーザーには、 $508.58 \text{ MHz}$  の基準信号を  $506,688$  分周 (SPring-8 のハーモニク数の 208 倍) した約  $1 \text{ kHz}$  の TTL 信号が送られ、同様に時間制御されている。

本実験ステーションで採用した飛行時間型電子分析器 ARTOF 10k は、飛行時間測定のためスタート信号を必要とし、これも遅延装置から供給される。2.2 章で説明したように、ARTOF 10k を使った測定は孤立バンチのみで可能であるため、スタート信号を SPring-8 の複雑なフィリングパターンのうち孤立バンチにのみ送る必要がある。このような非等時間間隔の信号は RF 基準信号を分周した

けは得られることができないため、遅延装置に AND 論理回路を加えるカスタマイズを行い、非等時間間隔の信号を生成することを可能にした。Fig. 5 に、SPring-8 の D-mode 運転を例に、どのように ARTOF 10k 用非等時間間隔の信号が作成されるかを示す。最上段の信号はマスク用の信号 (バンチトレイン部に相当)、上から 2 段目は SPring-8 の D-mode 運転における孤立バンチの時間間隔である  $684.3 \text{ nsec}$  で並んだ等時間間隔信号である。この 2 つの AND 回路をとると、マスク信号がある部分が歯抜けになった非等時間間隔の信号が得られる (上から 3 段目)。ゼロ次光による金板ドレイン電流から得られた放射光の時間構造 (最下段) と比較すると、孤立バンチ部にのみ対応する信号が作成できていることが分かる。

このように時間同期・制御されたレーザーと放射光は、試料位置に置かれた高速フォトダイオード (IRD AX-UVHS6) を用いて時間的・空間的重なりを確認する。レーザーと放射光の間の時間ジッタは  $10 \text{ ps}$  以下に抑えられ、これは放射光のパルス幅 (約  $50 \text{ ps}$ ) よりも十分に小さい。

### 3. 実験結果：半導体表面のキャリアダイナミクス

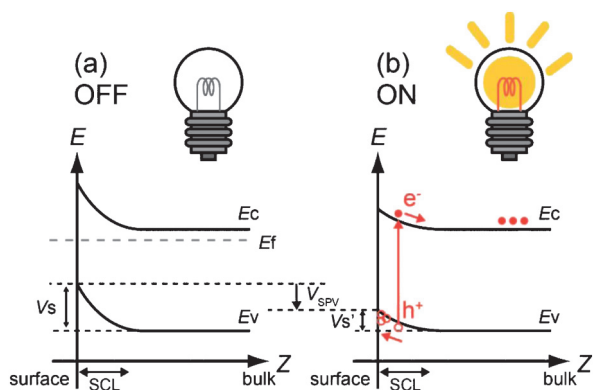
本章では、第 2 章で説明した時間分解軟 X 線光電子分光システムを用いた研究例として半導体表面のキャリアダイナミクスについての研究を紹介する。太陽電池や光触媒などの半導体と光を利用したクリーンエネルギー生成は我々の社会を持続可能にするために重要である。太陽電池は光エネルギーを電力に、光触媒は光エネルギーを化学エネルギー (化学物質) に変換するエネルギー変換過程である。これらの変換効率化に向けた機構の解明が早急に望まれているものの、その動的過程の詳細は未だに明らかにされて

いない。これらの現象の時間スケールは放射光の時間構造と相性が良く、私達はその素過程の研究として最も代表的な半導体材料であるシリコン (Si) 表面の光誘起現象について研究を進めてきた<sup>6-9)</sup>。

本章では、我々の研究<sup>6-9)</sup>の中からシリコン表面にインジウム (In) を吸着させ半導体表面の電子状態や原子構造を原子レベルで系統的に変化させ、光励起キャリアの寿命がどのように変化するかを調べた研究を紹介する<sup>9)</sup>。半導体を光励起した際に発生する表面光起電力効果について説明した後、実験手順、実験結果について述べる。

### 3.1 表面光起電力効果

半導体表面では、表面とバルクの電荷量の違いを補うために表面近傍に空間電荷層 (space charge layer, SCL) が形成され、バルクバンドのエネルギーが表面深さ方向に連続的に変化する (バンド曲がり)。Fig. 6(a)に示すように、*n* 型半導体の場合、バンドは上向きに曲がっている。この半導体表面にバルクバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光 (レーザー) を照射すると、価電子帯から伝導帯への電子遷移が起きて電子と正孔が生成する。(Fig. 6(b)) これら2種類のキャリアは空間電荷層のポテンシャルにより空間的に分離 (正孔が表面へ、電子がバルクへ移動) し、起電力が発生する。その結果、半導体表面近傍のバンド曲がりは減少する。これを表面光起電力 (Surface Photovoltage, SPV) 効果と呼び、光照射後、ある時定数をもって元の状態に戻っていく。SPV効果による表面のポテンシャル変化は、光電子分光を用いると内殻準位のピークシフトとして観測することができる。従って、光電子分光により半導体表面のキャリアダイナミクスを調べることができる。

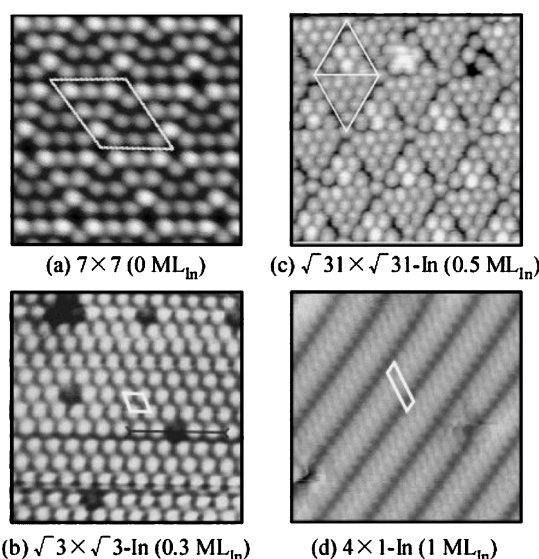


**Fig. 6** (Color online) Schematics of energy diagrams for *n*-type semiconductors with light OFF (a) and with light ON (b).  $E_f$  is the energy of Fermi level.  $E_c$  and  $E_v$  are the energies of conduction and valence band edges, respectively. The amount of band bending ( $V_s$ ) decreases due to surface photovoltage (SPV) effect when the light is ON. The region of a space charge layer (SCL) is indicated with an arrow.

### 3.2 実験手順

時間分解軟 X 線光電子分光の実験は、ポンプ (レーザー)・プローブ (放射光) 法を用いて行った。第2章で説明したとおり、ポンプレーザー・プローブ放射光のパルス幅はそれぞれ約35 fs, 約50 ps である。ポンプレーザーは、光エネルギー1.55 eV, 繰り返し周波数1 kHz に設定した。ポンプ光レーザー照射により励起された試料の電子状態の時間変化を、光エネルギー252 eV のプローブ軟 X 線放射光を用いて Si2*p* 内殻レベル光電子スペクトルを測定しモニターした。

Si(111)表面にインジウム (In) を吸着させた In/Si(111)系では、In の吸着量や試料アニール温度を制御することで、様々な表面原子構造・表面電子構造・表面欠陥密度をもった表面を再現性良く作り分けることができる。実験では、*n*-type Si(111) ( $\rho=0.02 \Omega\text{cm}$ ) 表面に室温で In を吸着させた。Fig. 7に、本研究で作製した様々な In/Si(111)表面の走査トンネル顕微鏡 STM 像を示す。In 吸着前の Si(111)清浄面は、DAS (dimer adatom stacking-fault) モデル<sup>10)</sup>によって説明される ( $7 \times 7$ ) 再構成構造をとり、表面ダングリングボンドに由来する2次元金属的な表面電子状態をもつ。この Si(111)表面に0.3 ML (1 ML =  $7.8 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>) の In を吸着させると、In が  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  の長周期構造をとる  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111)表面を作製することができる。この  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111)表面は、半導体的な表面電子状態をもつ<sup>11)</sup>。In の吸着量を0.5 MLまで増加すると、 $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ -In/Si(111)表面が得られる<sup>12)</sup>。In の吸着量が1 MLになると、In は1次元的な原



**Fig. 7** STM images of various Si(111) surfaces with different Indium surface coverages: (a) clean Si(111)  $7 \times 7$  (0 ML-In), (b)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111) (0.3 ML-In) [16], (c)  $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ -In/Si(111) (0.5 ML-In) [12], (d)  $4 \times 1$ -In/Si(111) (1 ML-In) [14]. The unit cell of each superstructure is shown as a white rectangular in the figures.

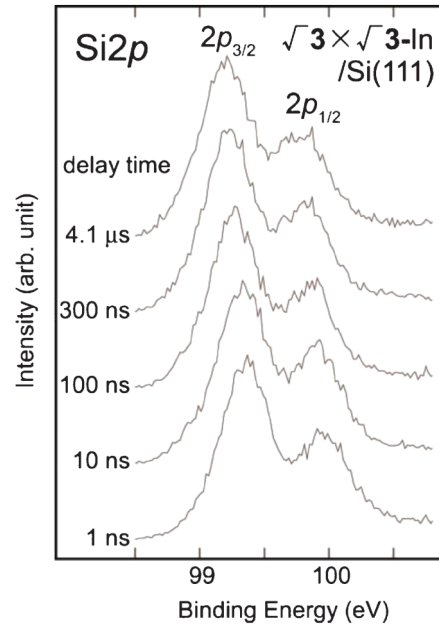
子鎖を形成し、室温では  $4 \times 1$  長周期構造をとる<sup>13,14</sup>。この  $4 \times 1$ -In/Si(111) 表面は、擬 1 次元金属的な表面電子状態を示す<sup>13,14</sup>。これらの長周期構造をもつ In/Si(111) 表面の作製は、室温蒸着後の試料アニールまたは試料アニールしながらの蒸着を必要とする。従って、室温蒸着後の試料アニールを行わないと、または試料アニール温度を下げると、長周期構造をもたない表面欠陥密度が大きい表面を作製することができる。本研究では、長周期構造をもつ  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111)、 $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ -In/Si(111)、 $4 \times 1$ -In/Si(111) 表面に加え、室温蒸着の 0.4 ML、0.8 ML、1.2 ML-In/Si(111) 表面及び低温アニールの  $4 \times 1$ -In/Si(111) 表面を作製した。

これらの様々な In/Si(111) 表面の電子構造（特に表面バンド曲がりの量）は、光電子分光を用いて定量的に評価することができる。Si(111)  $7 \times 7$  清浄面は、過去の研究から電子構造が良く分かっているため、これを基準とした。Si(111)  $7 \times 7$  清浄面では、表面でフェルミ準位から Valence band maximum のエネルギー差が 0.63 eV であることが知られている<sup>15</sup>。実験で使用した Si 基板 ( $\rho = 0.02 \Omega\text{cm}$ ) の場合、表面のバンド曲がりは、0.37 eV と見積もることができる<sup>9</sup>。様々な In/Si(111) 表面におけるバンド曲がりは、各表面の Si2p 内殻スペクトルのピーク位置の Si(111)  $7 \times 7$  清浄面からのシフト量から求めることができる。例えば、 $4 \times 1$ -In/Si(111) 表面の Si2p 内殻スペクトルを測定すると Si(111)  $7 \times 7$  清浄面と比較して 0.31 eV 低結合エネルギー側へシフトしており<sup>9</sup>、表面のバンド曲がりは  $0.37 + 0.31 = 0.68 \text{ eV}$  と求められる。

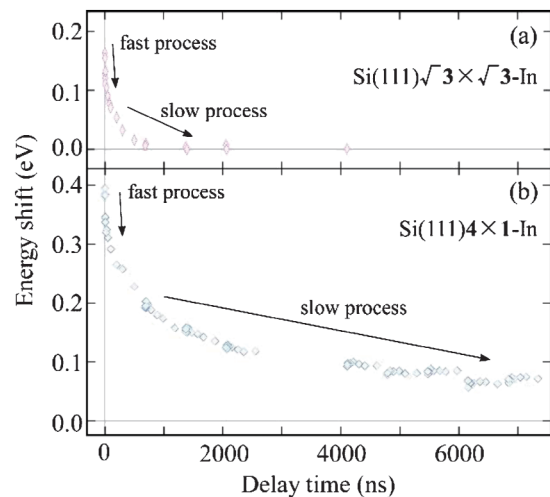
### 3.3 実験結果

**Fig. 8** に  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111) 表面における Si2p 内殻レベルの時間分解光電子分光スペクトルを示す。ポンプ・プローブ遅延時間ゼロでのポンプ光レーザー照射により、Si2p 内殻レベルは高結合エネルギー側にシフトし、その後時間と共に元のエネルギー位置へ戻っていくことが分かる。ここで、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111) 表面及び  $4 \times 1$ -In/Si(111) 表面における Si2p<sub>3/2</sub> 内殻レベルのシフト量の時間変化を **Fig. 9(a,b)** に示す。シフト量はポンプ光レーザー照射前の Si2p<sub>3/2</sub> 内殻レベルのエネルギー位置を基準とした。**Fig. 9(a,b)** から分かるように、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111) 表面では SPV 効果の緩和が約 1000 ns ではほぼ完了しているのに対し、 $4 \times 1$ -In/Si(111) 表面では 7000 ns でもまだ完了しておらず、表面により光励起キャリアの寿命が大きく異なることが分かった。またどちらの表面においても SPV 効果の緩和過程は、100 ns 以下の速い過程と 100 ns 以上の遅い過程の 2 つの過程から構成されることが分かった。

この SPV 効果の緩和過程は、2 つの指数関数からなる式(3)を用いてフィットを行うことができ、速い過程と遅い過程それぞれの時定数  $\tau_{\text{fast}}$ 、 $\tau_{\text{slow}}$  を求めることができる。



**Fig. 8** Time-resolved PES spectra of Si2p core level on the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111) surface at different pump-probe delay times. The power density of pump laser was  $3.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ .

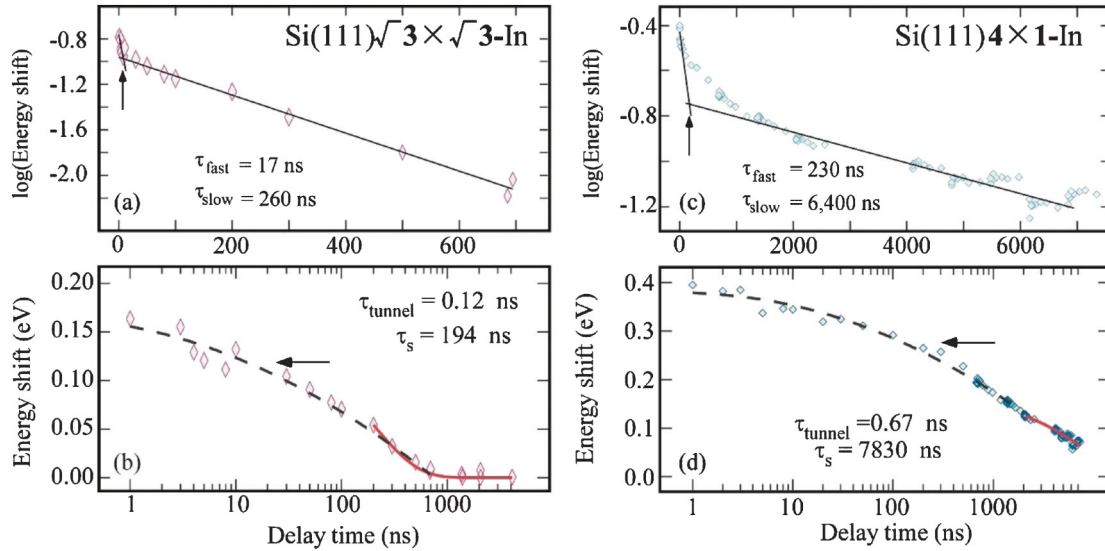


**Fig. 9** (Color online) Energy shift of Si2p<sub>3/2</sub> core level on the surfaces of (a)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111) and (b)  $4 \times 1$ -In/Si(111) as a function of delay time. The power density of pump laser was  $3.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ . (Reprinted from M. Ogawa et al., *Phys. Rev. B*, 88 (2013) 165313. [9])

**Fig. 10(a,c)** に示すように、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111) 表面では  $\tau_{\text{fast}} = 17 \text{ ns}$ 、 $\tau_{\text{slow}} = 260 \text{ ns}$ 、 $4 \times 1$ -In/Si(111) 表面では  $\tau_{\text{fast}} = 230 \text{ ns}$ 、 $\tau_{\text{slow}} = 6400 \text{ ns}$  という時定数が得られた。

$$V(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}}\right) \quad (3)$$

しかし、このような指数関数を用いた解析から求められた時定数から、SPV 効果の緩和過程における物理的描像



**Fig. 10** (Color online) Energy shift of Si2p3/2 core level on the surfaces of (a, b)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111) and (c, d)  $4 \times 1$ -In/Si(111) as a function of delay time. The power density of pump laser was  $3.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ . In the panels of (a, c), the data are fitted with a double exponential function [Eq. (3)]. The energy shift on the vertical axis is plotted on a logarithmic scale, and the delay time on the horizontal axis is plotted on a linear scale. The time constants of double exponential functions are given in the figure. In the panels of (b, d), the black broken and red solid lines are the results of curve fits using tunneling [Eq. (5)] and thermionic [Eq. (6)] models, respectively. The energy shift on the vertical axis is plotted on a linear scale, and the delay time on the horizontal axis is plotted on a logarithmic scale. The time constants of the thermionic and tunneling models for the surfaces are given in the figure.

を得ることは困難である。そこで本研究では、物理モデルに基づき SPV 効果の緩和過程を理解することを試みた。SPV 効果の緩和過程は、バルクから表面へのキャリアの輸送および表面におけるキャリア再結合により進行すると理解される。バルクから表面へのキャリアの輸送には、表面のポテンシャル障壁をすり抜けるトンネル過程と表面のポテンシャル障壁を熱的に乗り越える熱電子過程の2種類の輸送過程が存在する。

トンネル過程モデルは、n型半導体の場合、バルク中の電子が空間電荷層に由来するポテンシャル障壁をトンネル過程によりすり抜け、表面でホールとキャリア再結合を起こすモデルである。このトンネル過程における緩和速度は、トンネル過程におけるバルク中の電子と表面における電子状態の波動関数の重なりによって決まる。トンネル過程モデルにおけるキャリアの速度方程式は、式(4)のように表せる。

$$\frac{dN(z,t)}{dt} = -\frac{N(z,t)}{\tau_{\text{tunnel}}} \exp\left(-\frac{2z}{a_e}\right) \quad (4)$$

ここで、 $z$ はトンネル距離、 $a_e$ はバルクからのキャリアを捕獲する表面電子状態のボーア半径、 $\tau_{\text{tunnel}}$ はトンネル過程の時定数である。

トンネル過程によるエネルギーシフトは式(5)のように表せる。式(5)の導出については、論文<sup>9)</sup>を参照されたい。

$$V_{\text{tunnel}}(t) = \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0} n_0 d^2 \left[ 1 - \left( \frac{a_e}{2d} \right)^2 \ln^2 \left( 1 + \frac{t}{\tau_{\text{tunnel}}} \right) \right] \quad (5)$$

ここで、 $e$ は電子の素電荷、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon$ はそれぞれ真空の誘電率、比誘電率である。 $n_0$ は空間電荷層における一様と仮定した余剰キャリア密度 (n型半導体の場合、ホールの密度)、 $d$ はポテンシャル障壁となる空間電荷層の厚みである。

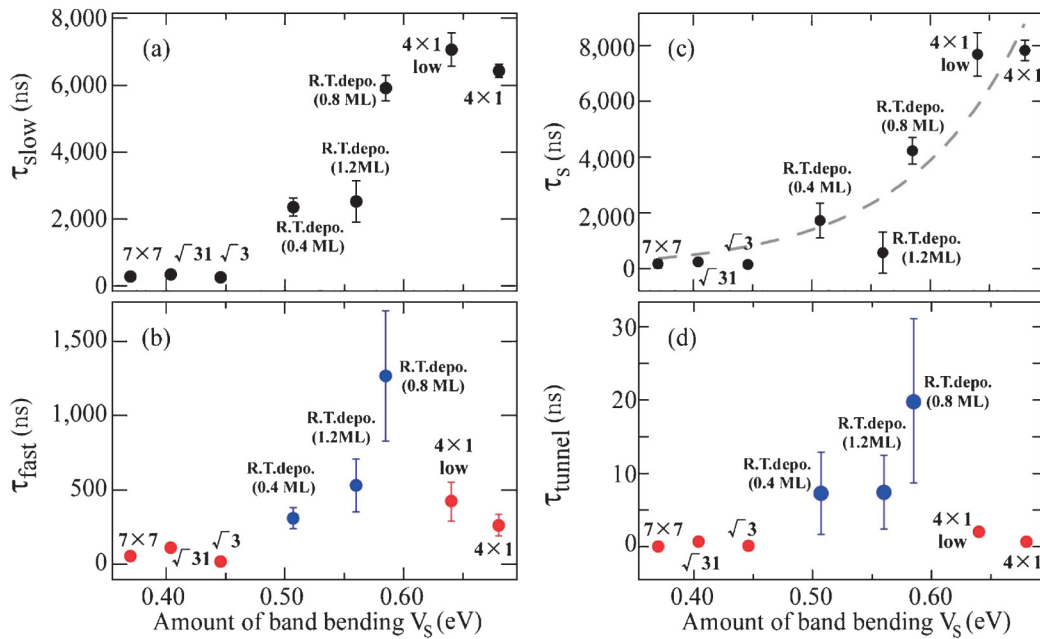
これに対し、熱電子過程によるエネルギーシフトは次の式(6)で表される<sup>17)</sup>。

$$V_{\text{thermal}}(t) = -\eta k T \ln \left[ 1 - \left( 1 - e^{-V_{\text{SPV}}(0)/\eta k T} \right) e^{-t/\tau_s} \right] \quad (6)$$

ここで、 $\eta$ はダイオードモデルにおける理想係数、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は温度、 $V_{\text{SPV}}(0)$ は $t=0$ におけるエネルギーシフト量、 $\tau_s$ は光非照射(暗電流)時のキャリア寿命を表す。

**Fig. 10 (b,d)**に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111)および $4 \times 1$ -In/Si(111)表面における SPV 効果の緩和過程にトンネル過程及び熱電子過程のモデルを適用した結果を示す。In/Si(111)表面の SPV 効果の緩和過程は、トンネル過程または熱電子過程のどちらか1つの過程のみでは再現することはできず、両者の過程が必要であることが分かった。また **Fig. 10 (b,d)**に示すように、短い遅延時間におけるエネルギーシフトはトンネル過程により、長い遅延時間にお





**Fig. 11** (Color online) Various time constants of (a)  $\tau_{\text{slow}}$ , (b)  $\tau_{\text{fast}}$ , (c)  $\tau_s$ , and (d)  $\tau_{\text{tunnel}}$  are plotted as a function of the amount of band bending  $V_s$ . The sample surfaces are labeled. The data points of  $\tau_s$  in the panel (c) are well fitted with an exponential function (broken line). (Reprinted from M. Ogawa et al., *Phys. Rev. B*, 88 (2013) 165313. [9])

けるエネルギーシフトは熱電子過程により良く再現することが分かった。トンネル過程及び熱電子過程のモデルを適用した結果、各過程の時定数  $\tau_{\text{tunnel}}$ ,  $\tau_s$  が求められる。

**Fig. 11**に様々な In/Si(111)表面において2つの指数関数を用いて求めた時定数  $\tau_{\text{slow}}$ ,  $\tau_{\text{fast}}$ , トンネル過程及び熱電子過程のモデルを適用して求めた時定数  $\tau_{\text{tunnel}}$ ,  $\tau_s$  を各表面のバンド曲がり  $V_s$  に対してプロットした。**Fig. 11**には、これまでに示した  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In/Si(111)および  $4 \times 1$ -In/Si(111)表面に加え、Si(111)  $7 \times 7$  清浄面,  $\sqrt{3}1 \times \sqrt{3}1$ -In/Si(111)表面, 室温蒸着の0.4 ML, 0.8 ML, 1.2 ML-In/Si(111)表面, 低温アニールの  $4 \times 1$ -In/Si(111)表面における時定数を示す。

まず、熱電子過程により再現できる遅い緩和過程について注目する。**Fig. 11(a,c)**に示すように、2つの指数関数を用いて求めた時定数  $\tau_{\text{slow}}$  及び熱電子過程のモデルを適用して求めた時定数  $\tau_s$  は、表面のバンド曲がり  $V_s$  が大きくなると時定数も大きくなるという非常に似た傾向を示すことが分かる。**Fig. 11(c)**に示すように、熱電子過程の時定数  $\tau_s$  は表面のバンド曲がり  $V_s$  に対して指数関数的に増大しており、表面のポテンシャル障壁を熱的に乗り越える熱電子過程が妥当なモデルであることが分かる。

次に、トンネル過程により再現できる速い緩和過程について注目する。**Fig. 11(b,d)**に示すように、2つの指数関数を用いて求めた時定数  $\tau_{\text{fast}}$  及びトンネル過程のモデルを適用して求めた時定数  $\tau_{\text{tunnel}}$  は、熱電子過程により再現できる遅い緩和過程と異なり表面のバンド曲がり  $V_s$  と共に増大しない。表面長周期構造がある In/Si(111)表面では

$\tau_{\text{tunnel}}$  はナノ秒以下であるのに対し、表面長周期構造がない In/Si(111)表面では10–20ナノ秒程度まで増加しており、表面周期性とトンネル過程による SPV 効果の速い緩和過程に相関があることが分かる。トンネル過程による光励起キャリアの緩和は、バルクから表面への電子のトンネル過程による輸送及び表面での電子とホールの再結合の2段階からなる。表面周期性は、表面に輸送されたキャリア(電子)の電気伝導特性に影響を与えると考えられる。表面長周期構造のある表面の電気伝導特性はバンド伝導であるのに対し、長周期構造のない表面ではホッピング伝導になる可能性がある。従って、表面周期性は表面キャリア伝導特性に影響を与え、結果として表面でのキャリア再結合の効率を変化させていると考えられる。

これまで見てきたように SPV 効果の緩和過程は、トンネル過程による速い緩和過程と熱電子過程による遅い緩和過程から構成される。この2種類の緩和過程の切り替わりは、**Fig. 10(a,c)**に示すように2つの指数関数の交点と定義できる。トンネル過程から熱電子過程への切り替わりがおきる交点における、ポテンシャル障壁の大きさ  $V_{\text{cross}}$  は、表面によらず(すなわち表面のバンド曲がり  $V_s$  によらず)約0.4 eVであることが分かった<sup>9)</sup>。SPV 効果発生直後、表面ポテンシャル障壁の大きさは減少し同時にポテンシャル障壁の厚みも小さくなる、この状態では熱電子過程よりトンネル過程が優勢であると考えられる。SPV 効果の緩和と共に、表面ポテンシャル障壁の大きさ及び厚みが増加し、トンネル確率が減少し熱電子過程の方が優勢になると考えられる。

以上をまとめると、In/Si(111)表面をモデルとして様々な電子構造、原子構造、欠陥密度の表面を生成し、SPV効果の緩和過程を系統的に調べた。高精度の時間分解測定の結果、ピコ秒～マイクロ秒でのSPV効果の緩和において時定数の異なる2種類の緩和過程が観測された。速い緩和過程はバルクから表面へのキャリア輸送におけるトンネル過程、遅い緩和過程は熱電子過程に対応することが分かった。熱電子過程による緩和の時間スケールは、表面の電子構造や欠陥密度によらず、表面ポテンシャル障壁の大きさに対して指数関数的に増大することが分かった。また表面でのキャリア再結合過程はその時間スケールが表面長周期構造に強く依存し、表面上での面内キャリア伝導が重要であることが示唆された。

## 4. 将来展望

時間分解軟X線光電子分光の将来展望について述べたい。キーワードは、「より速く」・「より小さく」・「より複雑に」の3つである。

第1章で述べたとおり、時間分解研究では幅広い時間スケールにおいて、各時間スケールにおけるダイナミクスを包括的に理解するクロノロジー的アプローチが不可欠である。この観点から見ると、現在の放射光のパルス幅は約50 ps, XFELで得られるパルス幅は10–100 fsと、その両者の間の約1 psのパルス幅を持った光源が存在しないことが分かる。放射光とXFELを相補的に利用しクロノロジー的ダイナミクス研究を展開するためには、放射光のパルス幅が数十psから約1psに短くなることが望ましい。蓄積リングにおいて1ps付近のパルス幅を持った放射光X線を発生させる方法として、low-alpha運転と呼ばれる特殊な運転モード<sup>18)</sup>が存在する。しかし、バンチ幅の短縮に伴い、コヒーレント放射光(Coherent synchrotron radiation, CSR)などの影響で電子バンチが蓄積リングを安定に周回することが困難になるため、現状ではバンチ電流を100  $\mu$ A以下と通常の1/100以下に抑える必要がある<sup>18)</sup>。その他にも入射効率の低下などの課題があり、光フラックスを必要とする蓄積リングにおける他の実験との共存の観点から、現在実用には制限がある。次世代放射光光源においては、現在計画されている回折限界を目指した超低エミッタンス化に加え、通常の数十psのパルスと1psのパルスを同時に蓄積リングに周回させるHybrid運転モード<sup>18,19)</sup>の実用化を期待したい。

次に「より小さく」についてであるが、空間分解能を有した光電子分光測定が近年可能になってきている。電子分析器のイメージングモードを利用したマイクロメートル程度の空間分解能での測定<sup>20)</sup>や、Fresnel Zone Plate (FZP)などの集光素子でX線を集光し試料走査をするScanning Photoelectron Microscope (SPEM)により数十ナノメートル程度の空間分解能での測定<sup>21)</sup>が可能である。触媒な

どの空間的に不均一な試料では、試料の空間分解情報も重要になる。時空間分解光電子分光法の開発が今後期待される。

そして「より複雑に」であるが、これまで高真空中に限られていた光電子分光法の測定環境が、静電レンズ付差動排気型電子分析器の開発により、数十Torrのガス雰囲気下での固気界面や液気界面などのより複雑な環境でも測定可能になってきた<sup>22–24)</sup>。その結果、触媒が実際に動作していることを確認しつつ測定を行う「オペランド(実動作下)観測」が現在一大トレンドとなっており、反応最中の触媒表面の化学状態や表面吸着分子の化学種が解明されるようになった。本稿で紹介した時間分解測定技術と組み合わせることで、時間分解オペランド観測の発展が期待できる。

## 5. まとめ

我々は、東京大学アウトステーションSPring-8 BL07LSUにおいて高輝度軟X線パルスと超短レーザーパルスを組み合わせたポンプ・プローブ型ピコ秒時間分解軟X線光電子分光システムを開発した。このシステムでは、高検出効率及びワンポンプ・マルチプローブ法が可能な新規TOF型2次元角度分解電子分析器を採用し、時間分解測定における測定効率を大幅に改善することに成功した。この測定システムを利用して、In/Si(111)表面をモデルとして様々な電子構造、欠陥密度の表面を生成し、SPV効果の緩和過程を系統的に調べた。その結果、光励起キャリアの緩和ダイナミクスはバルクから表面へのキャリア輸送におけるトンネル過程と熱電子過程の2つの過程によりよく説明できることを明らかにした。

現在我々は、時間分解軟X線光電子分光による表面キャリアダイナミクス研究を光触媒材料として重要なTiO<sub>2</sub>やSrTiO<sub>3</sub>などの金属酸化物表面に展開している<sup>25)</sup>。本稿で紹介したIn/Si(111)モデル系で構築した光励起キャリアの緩和モデルを適用し、光励起キャリアの寿命と光触媒の触媒活性の相関を議論することを目指している。内殻分光である軟X線光電子分光が持つ元素選択性、更には化学シフトに起因するサイト選択性を利用すれば、酸化物・金属界面や酸化物・酸化物ヘテロ界面などのより複雑な材料におけるキャリアダイナミクスを元素・サイト選択的に調べることが可能になると考えられる。更に本手法は無機材料だけでなく、有機薄膜太陽電池におけるドナー・アクセプター界面などの有機材料にも適用が期待できる。

## 謝辞

本研究は、東京大学物性研究所松田巖研究室の歴代の学生、小河愛実、中村史一、湯川 龍、山本真吾、藤川和志、秋久保一馬、染谷隆史及び小宇佐友香(慶応義塾大学)、北川 哲(奈良先端科学技術大学院大学)の各氏の協力の下実現した。フェムト秒レーザーの導入に関しては

長谷川宗良先生（東京大学），タイミング同期システムに関しては田中義人先生（兵庫県立大学）からご助言を頂いた。ARTOF10k 及び遅延装置の制御プログラムの開発は保原 麗氏（東京大学）のご協力を頂いた。In/Si(111)表面及びその STM 像に関して，長谷川修司先生（東京大学）からご助言を頂いた。この場を借りて，深く御礼申し上げたい。また，本稿で紹介した実験は東京大学放射光連携研究機構の課題として SPring-8 BL07LSU において実施された。（課題番号：7401 in 2009-2013）

### 参考文献

- 1) S. Yamamoto, I. Matsuda, Time-Resolved Photoelectron Spectroscopies Using Synchrotron Radiation: Past, Present, and Future, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021003 (2013).
- 2) 足立伸一, 田中義人, 第12章 光の時間構造を使う, in: 大橋治彦, 平野馨一 (Ed.) 放射光ビームライン光学技術入門: はじめて放射光を使う利用者のために, 日本放射光学会 (2008).
- 3) S. Yamamoto, Y. Senba, T. Tanaka, H. Ohashi, T. Hirono, H. Kimura, M. Fujisawa, J. Miyawaki, A. Harasawa, T. Seike, S. Takahashi, N. Nariyama, T. Matsushita, M. Takeuchi, T. Ohata, Y. Furukawa, K. Takeshita, S. Goto, Y. Harada, S. Shin, H. Kitamura, A. Kakizaki, M. Oshima, I. Matsuda, New soft X-ray beamline BL07LSU at SPring-8, *J. Synchrotron Radiat.* **21**, 352 (2014).
- 4) P. S. Kirchmann, L. Rettig, D. Nandi, U. Lipowski, M. Wolf, U. Bovensiepen, A time-of-flight spectrometer for angle-resolved detection of low energy electrons in two dimensions, *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **91**, 211 (2008).
- 5) R. Ovsyannikov, P. Karlsson, M. Lundqvist, C. Lupulescu, W. Eberhardt, A. Föhlisch, S. Svensson, N. Märtensson, Principles and operation of a new type of electron spectrometer-ArTOF, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **191**, 92 (2013).
- 6) M. Ogawa, S. Yamamoto, Y. Kousa, F. Nakamura, R. Yukawa, A. Fukushima, A. Harasawa, H. Kondoh, Y. Tanaka, A. Kakizaki, I. Matsuda, Development of soft x-ray time-resolved photoemission spectroscopy system with a two-dimensional angle-resolved time-of-flight analyzer at SPring-8 BL07LSU, *Review of Scientific Instruments* **83**, 023109 (2012).
- 7) M. Ogawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, R. Hobara, C. H. Lin, R. Y. Liu, S. J. Tang, I. Matsuda, Oscillatory relaxation of surface photovoltage on a silicon surface, *Physical Review B* **87**, 235308 (2013).
- 8) M. Ogawa, R. Y. Liu, C. H. Lin, S. Yamamoto, R. Yukawa, R. Hobara, S. J. Tang, I. Matsuda, Non-linear kinetic model for oscillatory relaxation of the photovoltage effect on a Si (111)7×7 surface, *Surface Science* **624**, 70 (2014).
- 9) M. Ogawa, S. Yamamoto, K. Fujikawa, R. Hobara, R. Yukawa, Sh. Yamamoto, S. Kitagawa, D. Pierucci, M. G. Silly, C. H. Lin, R. Y. Liu, H. Daimon, F. Sirotti, S. J. Tang, I. Matsuda, Relaxations of the surface photovoltage effect on the atomically controlled semiconductor surfaces studied by time-resolved photoemission spectroscopy, *Physical Review B* **88**, 165313 (2013).
- 10) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction, *Surface Science* **164**, 367 (1985).
- 11) R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, Electronic structure of silicon surfaces: Clean and with ordered overlayers, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **17**, 133 (1991).
- 12) A. A. Saranin, A. V. Zotov, A. N. Tovpik, M. A. Cherevik, E. N. Chukurov, V. G. Lifshits, M. Katayama, K. Oura, Composition and atomic structure of the Si(111) $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ -In surface, *Surface Science* **450**, 34 (2000).
- 13) T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A. Kakizaki, S. Kono, Surface electronic structure of a single-domain Si(111)4×1-In surface: a synchrotron radiation photoemission study, *Surface Science* **325**, 33 (1995).
- 14) H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, S. Hasegawa, Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface, *Physical Review Letters* **82**, 4898 (1999).
- 15) F. J. Himpsel, G. Hollinger, R. A. Pollak, Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces, *Physical Review B* **28**, 7014 (1983).
- 16) J. Kraft, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, Surface reconstructions of In on Si(111), *Physical Review B* **55**, 5384 (1997).
- 17) D. Bröcker, T. Gießel, W. Widdra, Charge carrier dynamics at the SiO<sub>2</sub>/Si(100) surface: a time-resolved photoemission study with combined laser and synchrotron radiation, *Chemical Physics* **299**, 247 (2004).
- 18) *Synchrotron Radiation News* **26**, 3 (2013) (加速器の新規運転モードについての特集号).
- 19) K. Holldack, R. Ovsyannikov, P. Kuske, R. Müller, A. Schälicke, M. Scheer, M. Gorgoi, D. Kühn, T. Leitner, S. Svensson, N. Märtensson, A. Föhlisch, Single bunch X-ray pulses on demand from a multi-bunch synchrotron radiation source, *Nature Communication* **5**, 4010 (2014).
- 20) M. E. Grass, P. G. Karlsson, F. Aksoy, M. Lundqvist, B. Wannberg, B. S. Mun, Z. Hussain, Z. Liu, New ambient pressure photoemission endstation at Advanced Light Source beamline 9.3.2, *Review of Scientific Instruments* **81**, 053106 (2010).
- 21) K. Horiba, Y. Nakamura, N. Nagamura, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Amemiya, Y. Senba, H. Ohashi, Scanning photoelectron microscope for nanoscale three-dimensional spatial-resolved electron spectroscopy for chemical analysis, *Review of Scientific Instruments* **82**, 113701 (2011).
- 22) 近藤 寛, 豊島 遼, 準大気圧 X 線光電子分光法による触媒表面のその場観測, *放射光* **26** 317 (2013).
- 23) S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Ketteler, H. Ogasawara, M. Salmeron, A. Nilsson, *In situ* x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 184025 (2008).
- 24) M. Salmeron, R. Schlögl, Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology, *Surface Science Reports* **63**, 169 (2008).
- 25) K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, Sh. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama, I. Matsuda, Electron-Hole Recombination Time at TiO<sub>2</sub> Single-Crystal Surfaces: Influence of Surface Band Bending, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 1953 (2014).

## 著者紹介



### 山本 達

東京大学物性研究所・助教  
E-mail: susumu@issp.u-tokyo.ac.jp  
専門：表面化学

#### 【略歴】

2005年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学）。2005-2008年 アメリカ・スタンフォード大学博士研究員，2008-2009年 オランダ・原子分子国立研究所 AMOLF 日本学術振興会海外特別研究員。2009年10月 東京大学物性研究所助教，現在に至る。



### 松田 巖

東京大学物性研究所・准教授  
E-mail: imatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp  
専門：表面物理，低次元物性，物理化学，放射光科学

#### 【略歴】

2001年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学）。2001年4月 日本学術振興会特別研究員（PD），スイス国チューリッヒ大学にて研究。2001年9月 東京大学大学院理学系研究科助教。2006年12月 東京大学物性研究所助教/准教授，現在に至る。

# Recent advances in surface carrier dynamics research by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy

**Susumu YAMAMOTO** The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8581

**Iwao MATSUDA** The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8581

**Abstract** Synchrotron radiation is a pulsed light source with a temporal width of about 50 picoseconds. Time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy (PES), which combines synchrotron radiation X-ray with ultrashort pulse laser, allows to study the transient variation of electronic structures of materials with a time resolution of 50 picosecond in a wide range of time scale from picoseconds to milliseconds. In this review article, the experimental details on the time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy system developed at SPring-8 BLO7LSU will be described. As an example of experimental results with time-resolved PES, carrier dynamics on semiconductor surfaces will be presented. In addition, future directions of the time-resolved photoelectron spectroscopy will be discussed.