

直線偏光二次元光電子分光による Cu(111)表面の原子軌道解析 Atomic-orbital analysis of the Cu(111) surface state by two-dimensional photoelectron spectroscopy with linearly polarized synchrotron radiation

滝沢 優^a, 藤岡 ゆかり^a, 難波 秀利^a, 松井 文彦^b, 大門 寛^b
Masaru Takizawa^a, Yukari Fujioka^a, Hidetoshi Namba^a, Fumihiko Matsui^b, Hiroshi Daimon^b

^a立命館大学, ^b奈良先端科学技術大学院大学
^aRitsumeikan Univ., ^bNAIST

Cu(111)表面ショックレー状態を構成する軌道を特定するために、直線偏光の励起光を用いた二次元光電子分光測定を行った。斜入射配置において、Cuバルクのフェルミ面とCu(111)表面ショックレー状態の観測に成功した。しかしながら、Cu(111)表面ショックレー状態の円形フェルミ面の強度分布に非対称性が観測された。この非対称性からCu(111)表面ショックレー状態を構成する原子軌道がs軌道又は(111)表面垂直方向のp、d軌道であることが導かれた。

We have performed the two-dimensional photoelectron spectroscopy measurements on Cu(111) surface with linearly polarized synchrotron radiation in order to see the atomic orbital character of the Cu(111) Shockley surface state. With the grazing incident geometry, both the Cu bulk electronic state and the Cu(111) Shockley surface state were observed. However, the photoelectron angular distribution of the Cu(111) Shockley surface state was asymmetric. This result suggests that the surface state consists of s orbital and/or p, d orbital normal to the surface.

背景と研究目的： Cu(111)表面ショックレー状態は、2次元自由電子的なエネルギーバンド分散を持ち、電子格子相互作用によるバンドの折れ曲がり構造があるなどの特徴があり興味を持たれている¹⁾。Cu(111)表面ショックレー状態は、射影バルクバンド構造におけるLギャップ中に存在する。高分解能角度分解光電子分光により、物性に関する寿命などの物理量が直接得られている¹⁾が、物性をよりよく理解するには表面電子状態を構成する原子軌道についての知見が必要と思われる。電子状態を構成する原子軌道の特定には、直線偏光を励起光として用いた光電子分光測定が有用である。例えば、直線偏光二次元光電子分光測定により、バルクCuのフェルミ面は、外向きの4p軌道で主に構成されていることが分かった²⁾。そこで、我々はCu(111)表面ショックレー状態を構成する原子軌道を特定するために、Cu(111)表面の直線偏光二次元光電子分光測定を行った。

実験： 二次元光電子分光測定は立命館大学SRセンターにおける直線偏光軟X線ビームライン、BL-7で行った。直線偏光放射光の電場ベクトルは水平面内にある。Cu(111)単結晶の清浄表面は、Ar⁺スパッタリングと500℃の加熱処理の繰り返し

返しによって得た。Cu(111)表面の清浄性は、オージェ電子分光および低速電子回折で確認した。測定温度は室温で、真空度は約 1×10^{-8} Paの超高真空で行った。光電子分光分析には、二次元表示型球面鏡電子エネルギー分析器(DIANA)を用いた。DIANAを用いることによって、二次元光電子角度分布は効率良く得られる。今回の実験では、二次元光電子角度分布は、取り込みエネルギー幅を100 meV、ため込み時間を180秒に設定して行った。全エネルギー分解能は、約300 meVである。角度分解能は、約1°である。

結果、および、考察： 図1に励起光エネルギー22.5 eVで測定したCu(111)表面の二次元光電子分光結果を示す。試料法線と入射光の角度が約30°の斜入射配置で測定を行った。He I光源($h\nu = 21.2$ eV)での先行研究¹⁾と同様に、 $E = 0$ eVにおいて、外側にCuバルクのフェルミ面、中心にCu(111)表面ショックレー状態を観測することに成功した。また、エネルギー減少とともに、CuバルクバンドとCu(111)表面ショックレー状態バンドが変化している様子が見られる。エネルギーが約 $E = -0.4$ eV以下になると、Cu(111)表面ショックレー状態が消失した。これは、Cu(111)表面ショックレー状態バンドの底が

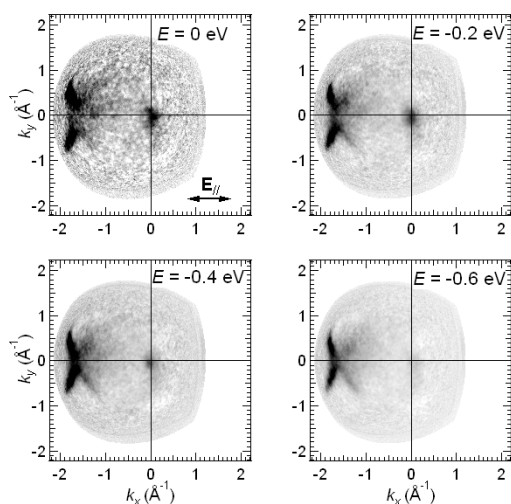


Fig. 1. Two-dimensional photoelectron spectroscopy results of Cu(111).

約 0.4 eV^1 であることと一致する。

Cu(111)表面ショックレー状態をさらに詳細に観測するために、励起光エネルギー 13.5 eV を用いて二次元光電子分光測定を行った(図2)。二次元自由電子的なエネルギーバンド分散を反映し、Cu(111)表面ショックレー状態のフェルミ面は、半径約 2 \AA^{-1} の円形をしている。しかしながら、その強度分布において、円形のフェルミ面の右側の強度が強いという非対称性が見られる。また、Cu(111)表面法線を軸にして、表面内で角度 ϕ を変化させたところ、常に円形のフェルミ面の右側の強度が強いという結果を得た(図2)。これは、入射光の直線偏光ベクトルとCu(111)表面ショックレー状態を構成する原子軌道との関係によるものと考えられる。

Cu(111)表面ショックレー状態を構成する原子軌道を特定するために、文献³⁾より各原子軌道からの光電子放出角度分布を評価した。実験と同条件(約 30° の斜入射配置)で考え、[111]方向として z 軸をとった。光電子放出角度分布と実験結果の強度分布を比較することにより、構成原子軌道を決定する。[111]軸(z 軸)周りの回転に対しても常に右側が強くなるのは、 s 軌道、 p_z 軌道、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道であった。このことより、Cu(111)表面ショックレー状態を構成する原子軌道は、 s 軌道または、(111)表面垂直方向を向いた p 軌道、 d 軌道であることが導かれた。

今後の課題：今回、Cu(111)表面ショックレー状態を構成する原子軌道について知見を得ることができた。今後は、より詳細な実験と軌道解析により、Cu(111)表面ショックレー状態を構成している原子軌道を明らかにする。

論文発表状況・特許状況

[1] 滝沢優、藤岡ゆかり、難波秀利、松井文彦、大門寛、第23回放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム(ポスター発表)、(2010)。

[2] 滝沢優、藤岡ゆかり、難波秀利、松井文彦、大門寛、日本物理学会 第65回年次大会(口頭発表)、(2010)。

参考文献

1) F. Reinert and S. Hüfner, *New J. Phys.* **7**, 97 (2005).

2) F. Matsui, H. Miyata, O. Rader, Y. Hamada, Y. Nakamura, K. Nakanishi, K. Ogawa, H. Namba, and H. Daimon, *Phys. Rev. B* **72**, 195417 (2005).

3) S. M. Goldberg, C. S. Fadley, and S. Kono, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **21**, 285 (1981).

キーワード

・二次元光電子分光測定

従来の角度分解光電子分光スペクトルを一度に2次元的に測定する手法。DIANAを用いると、 ± 50 度におよぶ広い立体角の光電子放出パターンを同時計測することができる。それにより、結合をおこなう価電子帯の等エネルギー面形状を光電子放出分布の2次元画像として直接観測できる。

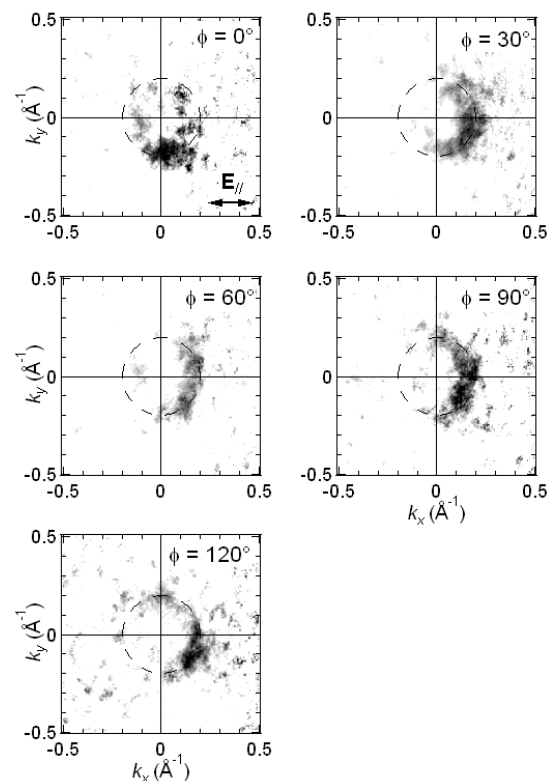


Fig.2. Angle-dependent two-dimensional photoelectron spectroscopy results on Fermi surface of the Cu(111) Shockley surface state.