## 二次元光電子分光による準結晶表面の価電子帯観測

# Valence band observation of the quasi-crystal surface by two-dimensional photoelectron spectroscopy

深見 駿 a, 田中 一光 a, 米田 允俊 a, 田口 宗孝 a, 滝沢 優 b,<u>大門 寛 a</u> Shun Fukami<sup>a</sup>, Ikko Tanaka<sup>a</sup>, Masatoshi Yoneda<sup>a</sup>, Munetaka Taguchi<sup>a</sup>, Masaru Takizawa<sup>b</sup>, Hiroshi Daimon <sup>a</sup>,

> <sup>a</sup> 奈良先端大 物質創成, <sup>b</sup> 立命館大学 <sup>a</sup>Nara Institute of Science and Technology, <sup>b</sup>Ritsumeikan University

準結晶に見られる特異な電子状態は、球形に近いブリルアンゾーンがフェルミ面と接していることがその起源ではないかといわれており、準周期的な構造および高い結晶対称性に由来している。しかし、その詳細については未解明な点が多い。本研究では、代表的な準結晶物質である 10 回対称性を有する AINiCo 準結晶(バルク)、および Pt(111)基板上に成長させた  $BaTiO_3$  超薄膜に注目し、光電子分光(UPS)測定および二次元光電子放出角度分布(2D-ARPES)測定を行った。本実験で、 $BaTiO_3$  薄膜の LEED パターンおよび価電子帯スペクトルの取得に成功した。

Structure and high crystal symmetry peculiar to a quasicrystal are related to its specific electronic state. This origin has been interpreted as sphere like Brillouin zone that interacts with Fermi surface. In this study, we tried to take the 2D-Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy (2D-ARPES) of AlNiCo quasicrystal having ten-fold symmetry and BaTiO<sub>3</sub> atomic layer on Pt(111) having twelve-fold symmetry. We succeeded to obtain a valence band spectrum and LEED pattern of BaTiO<sub>3</sub> atomic layer.

Keywords: Quasi-crystal, Pseudo-gap, thin-film, 2D-ARPES

#### 背景と研究目的:

準結晶の特徴である非常に低い電導性の起源として、フェルミ準位での大幅な電子状態の落ち込み(擬ギャップ)が関係していると考えられてきた。この特異な電子状態は、準結晶特有の準周期的な構造および高い結晶対称性が関係しており、球形に近いブリルアンゾーンとフェルミ面が接していることがその起源であると解釈されている。[1]

また、近年 Förster[2]らは、Pt(111)基板上にBaTiO<sub>3</sub> の超薄膜を作成し、この薄膜が周期的な構造に加え、準周期的な構造を有することを明らかにした。このような準周期的な構造は、他の系における周期的な構造の界面においても観察される可能性があることが示唆されている。しかし、BaTiO<sub>3</sub> に代表される準周期系超薄膜の電子状態などは、未解明であり、上記の観点から、詳細に調べる必要がある。

本研究では、代表的な準結晶物質である 10 回対称性を有する AlNiCo 準結晶(バルク)、および Pt(111)基板上に成長させた  $BaTiO_3$  超薄

膜に注目し、光電子分光(UPS)測定および二次元光電子放出角度分布(2D-ARPES)測定を行い、超高真空下のおける試料表面の詳しい電子状態の測定を試みた。

### 実験:

#### 試料清浄化

- ・準結晶試料AlNiCoは以下の手順で、表面清 浄化を行った。
- (1)Ar雰囲気下における40時間以上のスパッター(雰囲気圧:3.0×10<sup>-3</sup>Pa, Energy:3.0 keV, 試料電流:0.5~0.6 μA)
- (2)700Kでのアニール(10分~15分程度)
- ・準結晶超薄膜BaTiO3は以下の手順で、表面 清浄化を行った。
- (4)真空度を保ちつつ、600Kでの試料の出ガス。
- (5) Cを取り除くため、5.0×10<sup>-4</sup>PaのO<sub>2</sub>雰囲下で900Kでのアニール(5分~10分程度)
- (6) 1000Kでのアニール(1分~5分程度)

なお、試料をアニールするためのヒータとしてSiウエハーを用いた。また、BaTiO3の測定では、試料の温度測定を行うために放射温度計(MODEL KTL-P1)を用いた。

上記の試料清浄化および測定は全て立命館 SRセンターBL-07(DIANA)にて行った。

#### 実験条件

光のエネルギーをhv = 40 eVに設定し、価電子帯の光電子スペクトルを測定した。その後、得られたピークのそれぞれのエネルギーにおいて2D-APRESの測定を行った。

#### 結果および考察:

#### i .AlNiCo

40 時間の Ar スパッターの後、AES により 試料表面の元素分析を行ったところ、明確な Ni,および Co 由来のピークが出現した。スパ ッターを更に 10 時間程度加えて行ったとこ ろC由来のオージェピークは完全に消えたが、 Ni および Co 由来のピークの強度が減り、 LEED パターンは確認されなかった。更にア ニールを 700K 付近で 10 分間程度行い、AES 測定を行ったところ Co および Ni のピークが 消え C 由来のピークが復活した。結果的に、 AlNiCo 準結晶では清浄表面を得ることはで きなかった。この原因として、アニール中の 脱ガスの影響により、試料表面が汚染されて いたことが考えられる。今後、真空度の向上 および試料の研磨により、AlNiCo 準結晶の清 浄化を十分に行った後、再度従来の方法で試 料の表面清浄化を行いたい。

#### ii . BaTiO3薄膜

(4)~(6)までの清浄化手順を行い LEED 測定を行った。結果、明瞭ではないが準結晶由来と思われるスポットが確認された。そこで、二次元分光器 DIANA を用いて UPS 測定を行った。光のエネルギーは hv=40 eV に設定した。結果を、図1に示す。価電子帯近傍において、Pt(111)由来と考えられる鋭いフェルミ端が確認できた。また、先行研究から、ピークA および B は、主に Ti 3d と混成した O2pによるものであることがわかっている。更に、B.E=10eV 付近に現れるピークは、O 欠陥由来と言われている[3]。

そこで、A および B で 2D-ARPES(バンド分散)測定を行った。結果を図 2 に示す。カメラ位置の不具合により、スクリーン左半分のみが観測された。これらのパターンは、各ピークの画像から background を取り除いたものである。これらの処理は、以下の手順で行った。

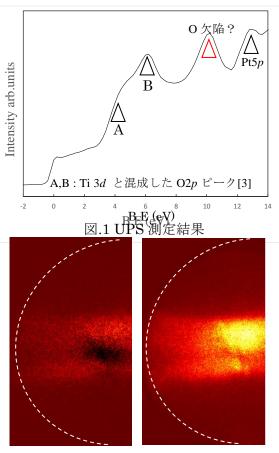


図 2 .2D-ARPES 測定結果(左:A 右:B)

- ① B.E=-0.7 eV 以下の範囲を積算して平均化 したものを全体から差し引く
- ② 差し引いた画像で平均化したパターンで、 各ピークトップの画像から差し引く。 ここで、両者を比較すると、コントラストに 差が生じているのが分かる。しかし、明確な バンド分散形状は現段階ではどちらのピーク 画像からも確認できなかった。

以上より、今回得られた UPS 結果からは特徴的なバンド分散を得ることはできなかった。今回、原因の1つとして、DIANA スクリーンにおいて光電子の強度が強い部分が帯のようになっていることから、DIANA の調整が必要なことが判明した。また、試料の清浄化方法も再検討する必要がある。したがって、今後、DIANA の精密な調整および試料の清浄化を完璧に行い、明確なパターンの取得を目指す。

#### 参考文献

[1]T. Suzuki *et al.* Physical Review B.**72** (2005). 115427-1.

[2]Stefan Förster, Klaus Meinel,

Ren Hammer, Martin Trautmann and Wolf-Widdra. Nature. **502** (2013) 215.

[3]T. Higuchi et al., JJAP 38, 5667 (1999).