

# サブゼミ表面

## テーマ

### 表面の物性、反応性－角度分解光電子分光による分析

講師 枝元 一之（東京工業大学）

世話人 本多信一（大阪大学）

#### 講義の内容

本講演は我々の金属炭化物単結晶表面の研究を例にとり、角度分解光電子分光（ARPES）の一般的な解析についての解説したものである。

特にARPESの最も重要な解析法である(1)対称性選択則を用いた始状態（あるいは吸着状態）の帰属、(2)二次元バンド構造のマップ、(3)光電子放出断面積の空間分布の決定、の3点について実例をあげて解説する。

また、シンクロトロン放射光を光源として用いることにより可能となった様々な共鳴現象を用いた解析についても述べる予定である。

具体的には、NbC、TiC 極性表面におけるきわめて特異な表面電子状態、及び気体吸着状態の研究について述べることにしたい。

## 表面の物性、反応性

### 一角度分解光電子分光による分析

東京工業大学 理学部

枝元 一之

#### 1. はじめに

固体表面から放出される光電子のうち、ある一定の方向にのみ放出された電子をとらえてそのエネルギー分布を測定する手法を角度分解光電子分光 (Angle-resolved Photoemission Spectroscopy; ARPES) と呼ぶ。この手法の表面研究における有用性については、すでに詳しい講義を聴いておられることと思われる。特に重要な ARPES の利点としては以下のような点があげられる;

- ① 光電子放出過程の終状態の対称性を固定できるため、対称性選択則を用いることにより始状態の対称性を決定することができる。これは測定されたバンドの帰属や吸着分子の吸着状態の決定に大きな役割をはたす。
- ② 光電子について運動量の関数としてスペクトルが測定されるため、始状態の分散  $E(k)$  を決定することができる。
- ③ 光電子放出断面積の空間分布を測定することができる。

以下では、最近の我々の金属炭化物単結晶表面の研究を紹介することにより、ARPES が具体的にどのように応用されるかについて解説することにしたい。

#### 2. 実験

ARPES 実験の基本的構成要素は光源、測定サンプル、および電子エネルギー分析器である。

光源としては、通常の紫外光電子分光には希ガス共鳴線あるいはシンクロトロン放射光 (SR 光) が用いられる。(多光子光電子分光にはレーザー光も用いられている。) SR 光は大強度で直線偏光しており、かつ入射光エネルギーが可変となるので今日光電子分光の光源として非常に有用なものとなっている。以下で示す研究例は全て SR 光を光源として測定したものである。

電子エネルギーの分析には、多くの場合捕集立体角が小さくかつ集束性にすぐれた同心半球型アナライザーが用いられている。角度分解測定を行うため、アナライザーは 1 軸あるいは 2 軸回転機構に設置して用いられる。電子の検出にはチャンネルトロン等の電子増倍管が用いられるが、最近ではマイクロチャンネルプレート

使用した例も多い。また、最近ではデータの取り込みが速いトロイダルアナライザーを用いた研究も報告されている。

装置構成の例として、高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設においてARPES測定に使用した装置の概要を図1に示す。内部は $\mu$ -メタル磁気シールドで外部磁場から遮蔽されている。上段では、様々なサンプル処理（イオン衝撃、加熱等）及びLEED, AES測定が行われる。金属炭化物単結晶表面の場合は1500°C以上への加熱を繰り返すことにより清浄表面を得た。ARPES測定は下段において行われる。アナライザーは150°同心半球型分析器であり、これが2軸回転機構上に設置されている。この装置においては角度分解能は $\pm 1^\circ$ であり、全エネルギー分解能は $h\nu = 30\text{ eV}$ において $\sim 0.2\text{ eV}$ である。

### 3. 測定の実例

#### 3-1. 表面電子状態

固体表面においては、固体内部の三次元周期性が断ち切られるため境界条件が変わり、表面特有の電子状態が形成される場合がある。このような状態は表面における電荷移動や表面双極子層の形成、あるいは吸着結合の形成や時には表面振動の緩和といった過程と密接な関係があり、ARPESによる表面研究の重要な対象の一つとなっている。このような状態がバルクバンドのギャップ内に形成される場合、これを表面準位と呼ぶ。この準位はバルクの禁制帯内にあるため、波動関数は内部方向に向かってすみやかに減衰する。よって固体内部へのトンネルのチャンネルが無い場合、ARPESスペクトル中では一般に鋭いピークとして観測される。一方このような状態がバルクバンドのギャップ外に形成される場合、状態はバルクバンドと混成し、波動関数は内部に向かってゆるやかに減衰しつつバルク波動関数につながってゆく。このような状態を表面共鳴と呼ぶ。表面共鳴

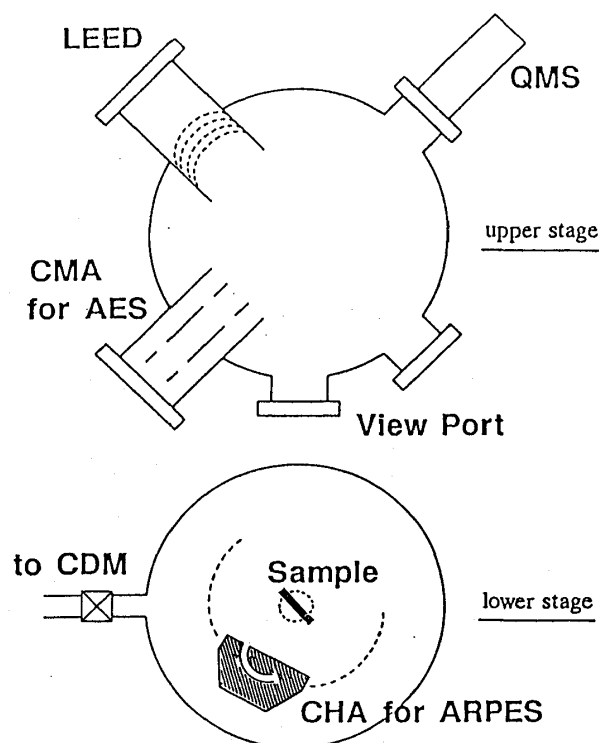


図1

はARPESスペクトル中では幅広い構造となり、かつバルクバンドエミッションと重なるために一般に観測はむづかしい。

ARPESスペクトル中に見られるエミッションピークが表面準位あるいは表面共鳴に起因するものであるか否かの同定は、次に述べるような基準の検討を通して行われる。

①気体吸着に敏感

② $h\nu$ に依存した分散がない

①は表面準位(共鳴)が表面の状態に敏感であるであることによる。また、②は表面準位(共鳴)が本質的に二次元バンドであり、 $k_{\perp}$ を量子数として含まないことによる。また、ピークが表面準位であるか表面共鳴であるかの同定はそれがバルクバンドのギャップ内にあるかどうかを検討することにより行われる。

表面準位の測定例をNbC(111)面の場合について紹介する。図2はNbC(111)面に水素を吸着した場合のnormal-emission スペクトルの変化を示したものである。清浄表面において観測されているいくつかのピークのうち、フェルミ準位( $E_F$ )以下0.7 eVに観測されている鋭いピークのみが少量の水素吸着により敏感に消失しているのがわかる。図3は

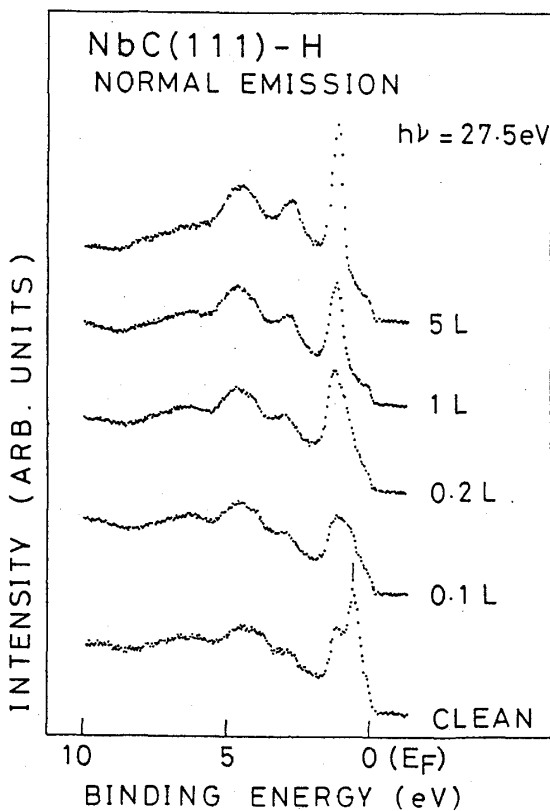


図 2

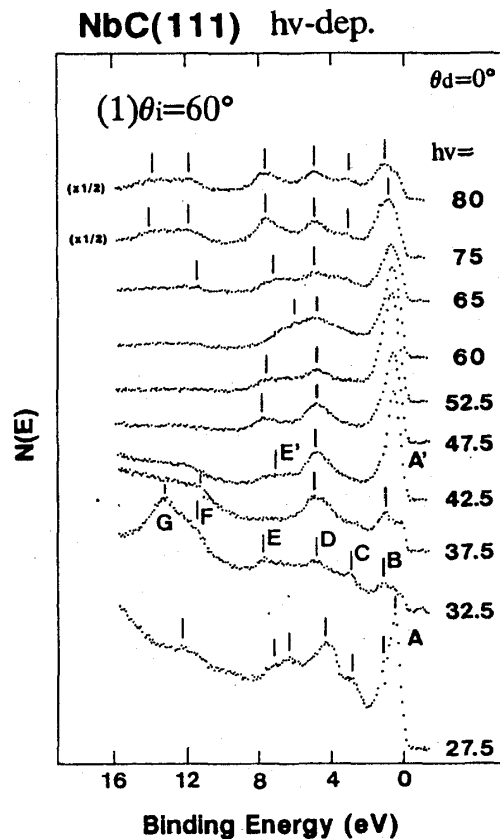


図 3

NbC(111)面のnormal-emissionスペクトルの入射光エネルギー依存性を示したものである。図3に示されている通り、 $E_F$ 直下のピークは $h\nu$ に依存した分散を示さない。以上の検討により、 $E_F$ 直下の準位は表面準位(共鳴)に帰属することができる。

NbC、TiCなどの遷移金属炭化物はNaCl型結晶構造を持ち、よって(111)面はカチオン層(金属層)およびアニオン層(炭素層)が交互に配列した極性面となる(図4)。またこれらの結晶では表面第一層は金属層であることがわかっている。NbC(111)面に形成される表面準位は、このような極性面の安定化の機構(表面における電荷の再配列)の結果形成されたものである。この準位は射影バルクバンド内(ギャップ外)に存在するが、その性質上極度に表面に局在しており、バルクバンドとの混成が無いため鋭いピークとして観測される。

結晶表面における光電子放出過程においては、電子の運動量の表面平行成分は保存される。よって光電子の検出角依存測定により、表面準位のような二次元バンドに関して始状態の分散 $E(k_{\parallel})$ を求めることができる。図5は、検出角依存測定により得た、NbC(111)面における表面準位の二次元バンド構造のマップである。図5で示された分散は、TiC(111)面の表面準位についてA.Fujimori et al.の求めた理論曲線と定性的に一致している。

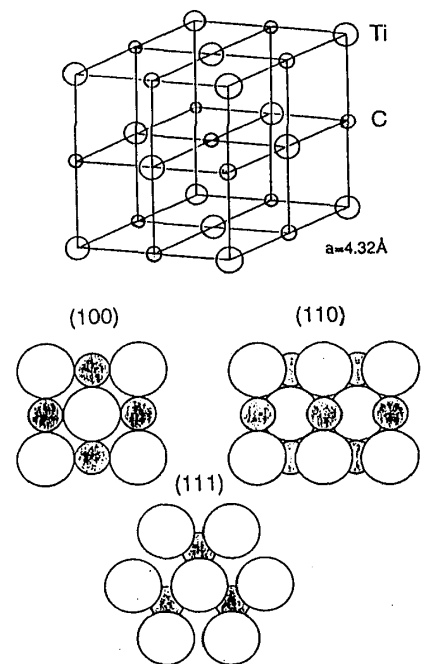


図4

### 3-2. 吸着表面

固体表面における気体吸着は、吸着の強さに応じて物理吸着・化学吸着に分類される。物理吸着はファンデルワールス力のみによる弱い吸着で、低温における希ガス、 $N_2$ 、 $O_2$ 、吸着などがこれに相当する。化学吸着は吸着結合の生成をともなう比較的強い吸着である。以下では、吸着結合についてARPESにより何がわかるかという

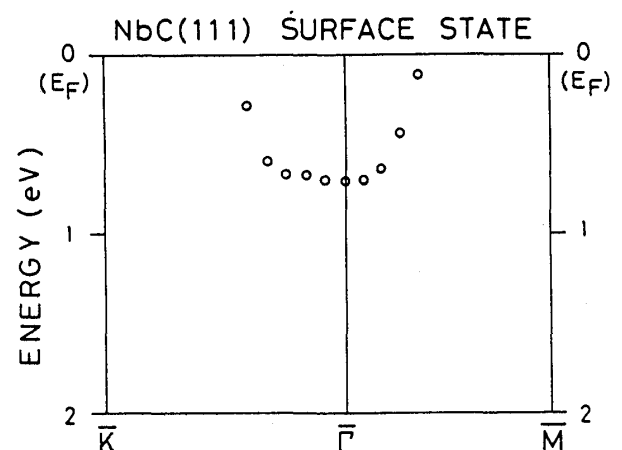


図5

点についてTiC-O<sub>2</sub>解離吸着の例を、また分子の吸着状態に対するARPESによる解析例についてNbC-CO分子状吸着の例を紹介する。

### 3-2-1. 原子状吸着 (TiC-O)

TiC(111)表面を室温で酸素に露出すると酸素は解離吸着し、(1×1)吸着面を形成して飽和する。図6はnormal-emission スペクトルの露出量依存性を示したものである。露出量の増大にともない、~6 eVにO 2p結合準位の形成によるピークが成長する。露出量に依存してピーク位置がシフトするのはバンド形成による効果と考えられる。

(1×1)酸素吸着面について検出角依存測定を行い、O 2p結合準位の二次元バンド構造をマップした結果を図7に示す。酸素の六方平面格子に対する強結合近似描像を用いた考察、および対称性選択則よりそれぞれのバンドの帰属を行った結果も図中にしめしてある(2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>結合準位; ただしzは表面垂直方向、x、y方向は図中に示してある)。図7に示されたバンド構造の著しい特徴は、2p<sub>z</sub>結合準位に比べ2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>結合準位がより深いエネルギー位置に形成されていることである。これは吸着する際2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>軌道の方がより有効に下地Tiの軌道と混成を行い、エネルギー的に安定化したことをしめしている。これはTiC(111)表面が表面第一層のみが極度に活性化

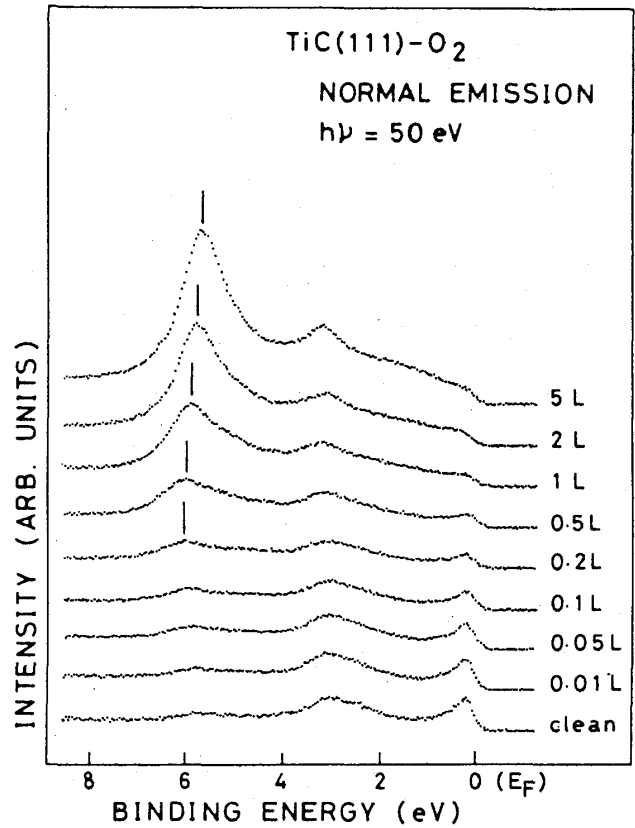


図6

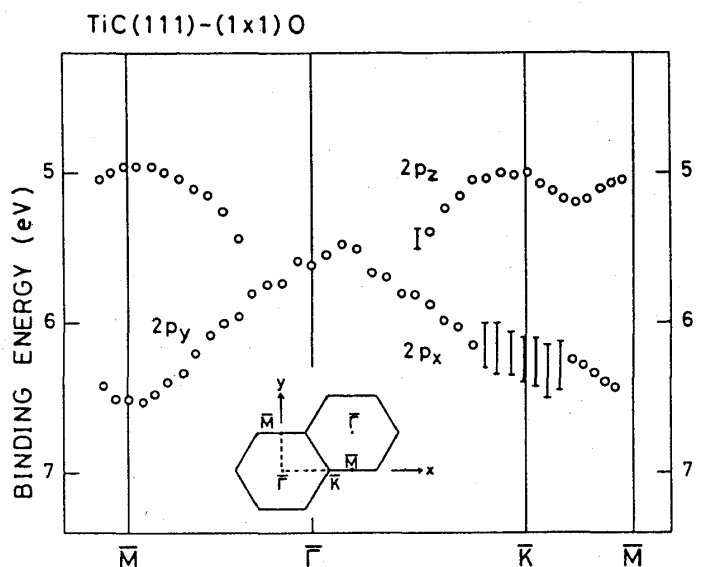


図7

特異な反応系であることによるものであり、O原子が活性表面層のhollow siteに吸着したことを示している。今回とりあげた例はO 2pの各結合準位のバンドが完全に分離している例であるが、これらのバンドが重なるような系においてはavoided crossing効果も観測されている。

SR光の特徴である波長可変性を利用すれば表面における様々な共鳴現象を見いだすことができる。

図8はTiC(111)(1×1)-O及びTiC(100)(1×1)-O吸着面で観測されるO 2p結合準位の強度を入射光エネルギーに関してプロットしたものである。(111)面の場合 $h\nu = 45 \sim 50$  eVに断面積の著しい極大が見いだされる。酸素2p準位の断面積にこの領域に共鳴は存在せず、この極大は下地Tiの3p→3d光励起とその励起状態のO 2pイオン化による脱励起という共鳴過程

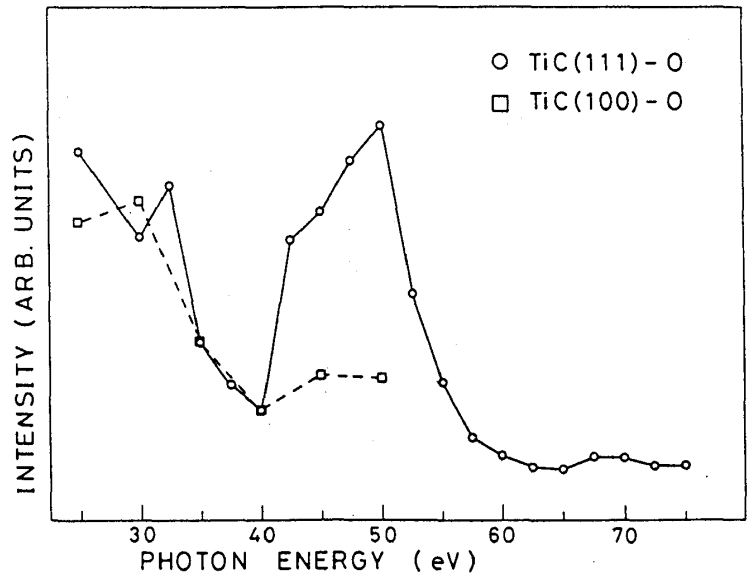


図 8

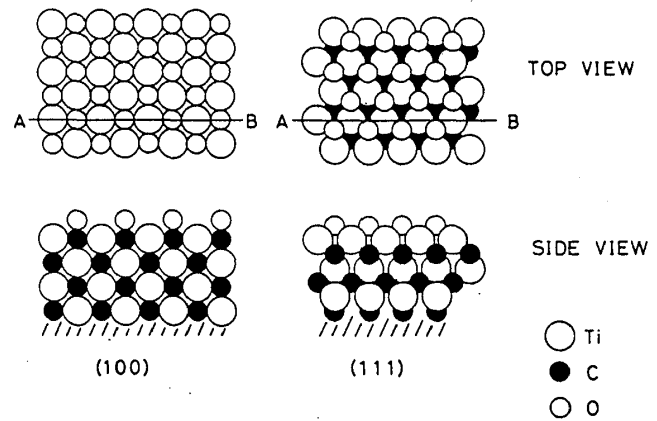


図 9

により生じたものである。このような共鳴はTiとOの混成が強い場合にのみ起こる。(100)面の場合、図8に示されているようにこの共鳴は弱く、TiとOの相互作用は弱いことがわかる。これはTiC(100)面においては酸素の吸着位置がC-ontop siteであるとする従来の吸着モデルを支持するものである。以上で述べたように、全体としてARPESによる研究結果は図9に示した吸着モデルを支持するものである。

### 3-2-2. 分子状吸着 (NbC(111)-CO)

CO吸着系は表面-気体反応のモデルとして従来非常に多くの表面において研究

されている。CO吸着の機構はほとんどの場合Blyholderモデルにより説明することができる。これはCOの5σ準位の電子の下地基板への供与(donation)と、下地からCO 2π\*反結合性準位への電子の逆供与(back donation)により吸着結合の生成を説明するものである。

さて、NbC(111)面の場合、80KにおいてCOは分子状吸着し、(1×1)吸着面を形成して飽和する。図10にNbC(111)面のnormal-emissionスペクトルのCO吸着による変化を示す。CO吸着により2本のピークが成長し、飽和吸着の段階でそれらは8.1および11.3 eVに観測される。このスペクトルはCOが表面に分子状吸着した場合に特有のものであり、低エネルギー側のピークは吸着CO分子の5σおよび1π準位からのエミッションが重なったもの、高エネルギー側のピークは4σ準位からのエミッションに対応する。気相COの4σ、1π、5σ軌道の結合エネルギーは19.7、16.9、および14.0 eVと報告されている。吸着により、5σ準位が他の準位に比べ相対的に高エネルギー側にシフトしている。これは、上に述べた吸着機構により5σ軌道が主に下地と混成して安定化するためである。また、NbC(111)面の仕事関数(〜4.2 eV)を考慮しても各準位のエネルギーは吸着により低エネルギー側にシフトしているが、これは下地伝導電子に

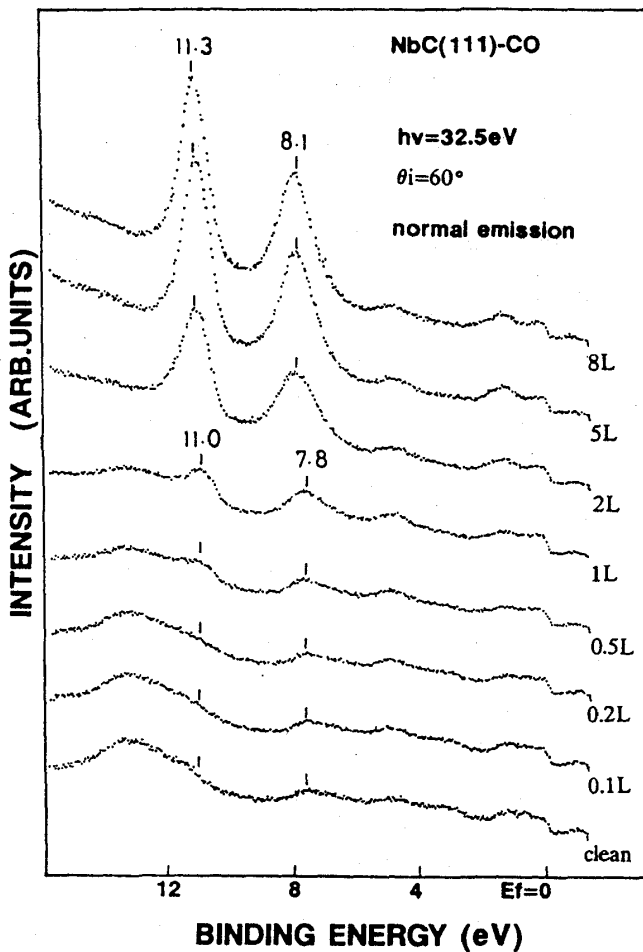


図 1 0

て安定化するためである。また、NbC(111)面の仕事関数(〜4.2 eV)を考慮しても各準位のエネルギーは吸着により低エネルギー側にシフトしているが、これは下地伝導電子に

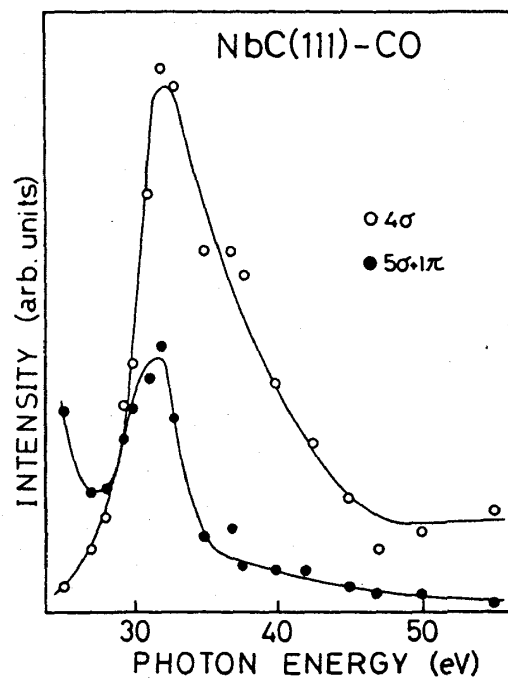


図 1 1



よるホールの緩和によるもので、表面に吸着した分子の光電子スペクトルにおいて一般的に見られる効果である。図10に観測される吸着COの各準位のなかでは、 $4\sigma$ 準位が最も吸着の影響を受けずに元の分子軌道の対称性を保っており、よってARPES測定による吸着状態の解析にはこの準位が利用される。

図11は両ピークの強度の入射光エネルギー依存性を示したものである。 $4\sigma$ 準位の $h\nu \sim 32\text{ eV}$ に見られる断面積の極大は形状共鳴( $\sigma \rightarrow \sigma$ 共鳴)によるものである。この共鳴の始状態、終状態はともに $\sigma$ 対称性をもつため、始状態から終状態への遷移は電場ベクトルの分子軸平行成分によりおこる。表面における電場ベクトルの表面垂直成分、平行成分の比率は、光の入射角を変えることにより選ぶことができる。

図12は $4\sigma$ 準位のnormal-emissionにおける断面積を入射角に関してプロットしたものである。実線はNbCの複素誘電率から計算した表面電場の垂直成分の入射角依存性の理論曲線である。両者はほ一致した傾向を示し、よってNbC(111)表面上においてCOは表面に垂直に吸着していることがわかる。対称性選択則を用いた吸着状態の解析法には、上記以外の方法もあることを付記しておく。

さて、光電子放出断面積の空間分布の測定からはどのような情報が得られるであろうか。断面積の空間分布の計算は一般に難しく、これに関しては従来あまり研究が行われていない。CO吸着系は、断面積の空間分布について理論計算が行われている(Davenport)数少ない系の一つである。図13はNbC(111)-CO吸着系の $4\sigma$ 準位の断面積の $\langle 211 \rangle$ 方向の角度分布(a)と、表面に垂直に固定したCO分子に対するDavenportの表式をもとに計算した $4\sigma$ 準位の角度分布(b)を比較したものである。形状共鳴の形成されるエネルギー領域において $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移が支配的となり、極大方向が表面垂直方向に近づくことがわかる。また、共鳴エネルギー領域からはずれるほど $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移が支配的となり、極大方向は表面垂直方向

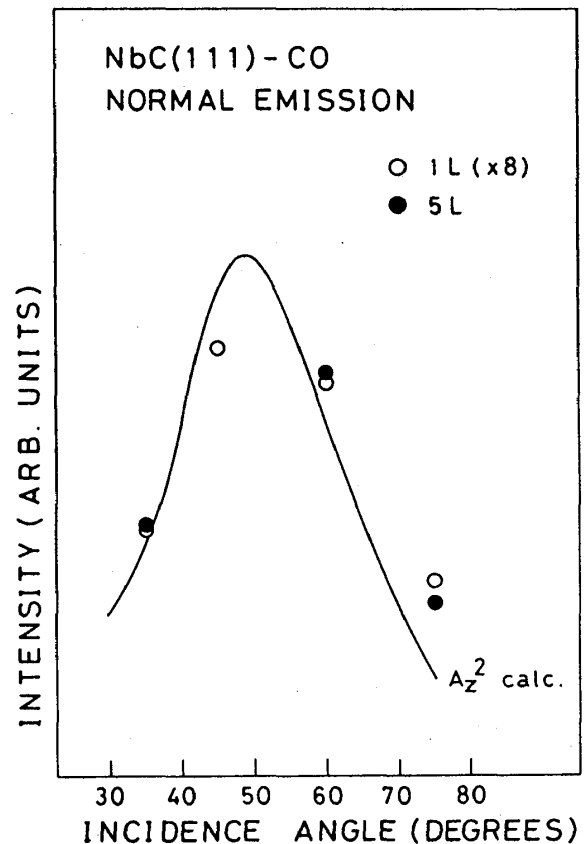


図12

からずれてくることが実験、計算両方のプロットから示されている。

#### 4. おわりに

以上は、我々の遷移金属単結晶表面の研究を例にとってARPESの典型的な解析例を紹介したものである。以上ではできるだけ一般的な現象を例としてとりあげたつもりであるが、講演では

NbC、TiC表面特有の現象についても少しふれることにしたい。

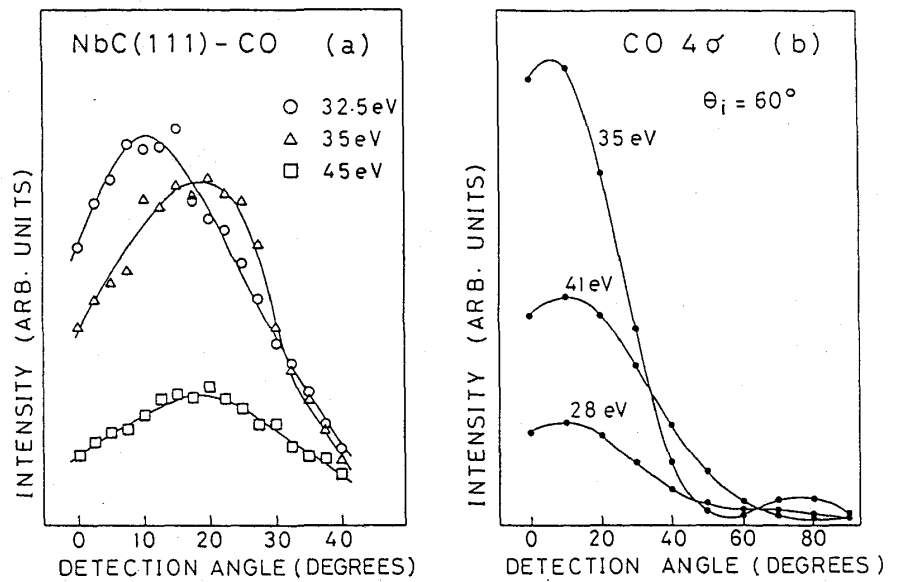


図 1 3