

Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子 – Au-4f 光電子コインシデンス分光測定による
Au-4f 内殻正孔緩和過程の研究
Decay Processes of Au-4f Core Holes Studied by
Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ -Auger-Electron Au-4f-Photoelectron Coincidence Measurements

小玉 開¹, 田中正人², 大野真也¹, 垣内拓大³, 間瀬一彦^{4,5,*}, 奥平幸司², 田中正俊¹,
田中慎一郎⁶

¹ 横浜国立大学大学院工学府, 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

² 千葉大学融合科学研究科, 〒263-0022 千葉市 稲毛区弥生町 1-33

³ 愛媛大学理学部, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

⁴ 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁵ 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁶ 大阪大学産業科研究所, 〒565-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1

Hiraku Kodama¹, Masato Tanaka², Shinya Ohno¹, Takuhiro Kakiuchi¹, Kazuhiko Mase^{4,5,*}, Koji K. Okudaira², Masatoshi Tanaka¹, Shinichiro Tanaka⁶

¹ Faculty of Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

² Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku 263-8522, Japan

³ Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

⁴ Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁵ SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

⁶ Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan

1 はじめに

電子のスピンおよび軌道角運動量は、物質の磁気的性質を決定する上で最も重要な要因である。スピンと軌道角運動量の相互作用によって固体中電子のエネルギーは分裂し、これは内殻においては高分解能光電子分光で、価電子帯においてはスピン分解光電子分光で詳しく調べられている。一方、内殻電子励起後の CVV (Core-Valnce-Valnce) オージェ電子過程においては、原子的な内殻軌道のスピン軌道分裂とバンド的な価電子のスピン分裂の両方の性格を考慮しなくてはならない。よって、スピン軌道相互作用が CVV (オージェスペクトルにおいてどのような働きを示すかという問題は、固体スピン物性の基礎としてのみならず、オージェスペクトルから固体のスピン情報を引き出すという分析手段としての可能性からしても、非常に重要な問題である。

しかし、一般に金属においては価電子帯のバンド幅の方が内殻のスピン軌道分裂エネルギーよりも大きく、オージェ電子スペクトルはブロードな形状を持ち、そこからスピン軌道相互作用の情報を引き出すのは容易ではない。スピン軌道相互作用は一般に原子量が大きくなると強くなるので、金 (Au) は研究のターゲットとして最もふさわしいが、たとえば N_6 と N_7 (Au-4f_{5/2} 終状態と Au-4f_{7/2} 終状態) のスピ

ン軌道分裂幅は 5d バンド幅より小さいので、それほど装置分機能をあげようとも、通常的光電子分光法では $N_6O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子スペクトルと $N_7O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子スペクトルが重なる位置に観測され、2つのオージェ電子スペクトルを分離できない。

そこで我々は、清浄金蒸着表面の Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子-Au-4f 光電子コインシデンス (Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ -Au-4f Auger photoelectron coincidence spectroscopy, Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ -Au-4f APECS) 分光測定を行なった。オージェ電子-光電子コインシデンス分光法では、光電子放出と同時に放出されたオージェ電子のみを検出することができる。この新しい分光法を用いることで、スピン軌道相互作用によって分裂した Au-4f_{5/2} 終状態と Au-4f_{7/2} 終状態を選別し、それぞれに対応した Au- $N_6O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子スペクトルと Au- $N_7O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子スペクトルを分離することができた。その結果、

- 1) それぞれの終状態は全く同じ (5d バンドに 2 正孔が空いた状態) であるにもかかわらず、オージェスペクトルは全く異なった形状を示す、
- 2) オージェスペクトルの形状やエネルギー位置は、孤立原子でのオージェ電子スペクトルや、原子軌道をもとにした理論計算とおおむね一致するが、相違点も多く、バンド形成による効果の存在を示唆する、

といった結果を得たので報告する。

2 実験

実験は BL-11D に設置した電子-電子-イオンコイシデンス (electron electron ion coincidence, EEICO) 分光装置 (Fig. 1) を用いて行った。試料は 7×10^{-8} Pa の超高真空中で劈開した高配向パイログラファイト (HOPG) 上に金を蒸着して作製した (Au/HOPG)。金の膜厚はおおよそ 1000 Å である。

EEICO 分光装置は、高感度同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA), 高感度ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA), 飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) から構成される。DP-CMA で検出した Au-4f 光電子のシグナルをトリガーとして、ASMA で Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子のシグナルを検出すると、飛行時間のスペクトルが得られる。このとき DP-CMA で検出した Au-4f 光電子と同時に放出された Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子は特定の飛行時間にピークを形成する。このコイシデンスシグナル強度をオージェ電子の運動エネルギーに対してプロットすると Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子-Au-4f 光電子コイシデンススペクトルが得られる。

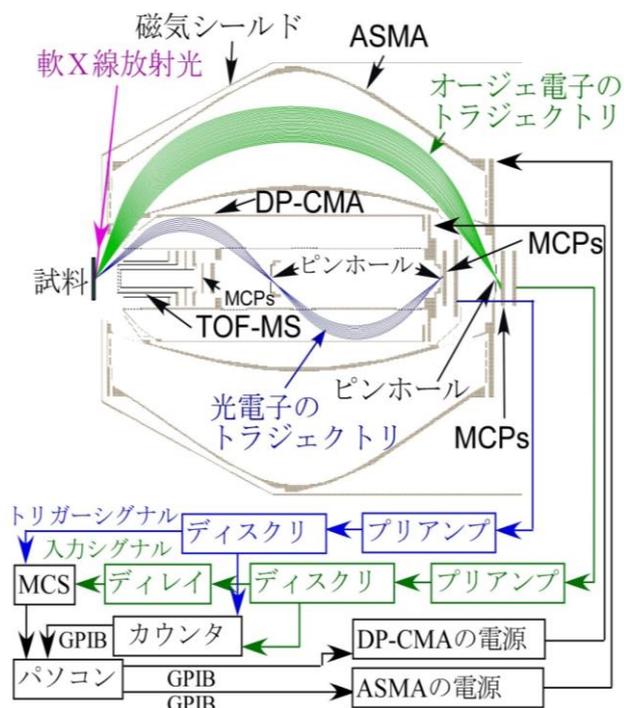


Fig. 1. Apparatus for APECS spectroscopy.

3 結果および考察

EEICO 分光装置で測定した Au/HOPG の光電子スペクトルを Fig. 1 に示す。Au-4f_{7/2}, Au-4f_{5/2} 光電子ピークと Au- $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子ピークが観測された。このスペクトルでは Au- $N_6O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子ピークと Au- $N_7O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子ピークが重なっており分離できていない。

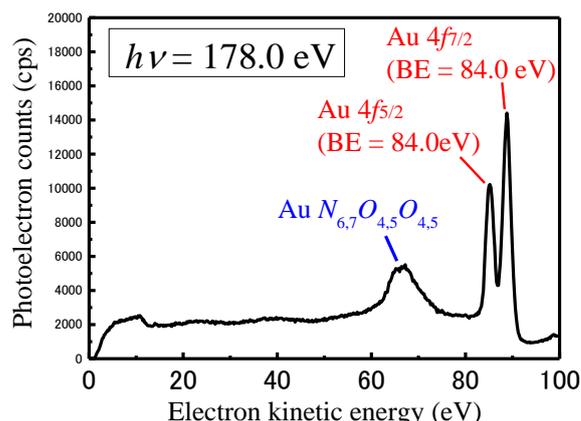


Fig. 2. Photoelectron spectrum of clean Au/HOPG.

EEICO 分光装置で測定した Au/HOPG の Au- $N_6O_{4,5}O_{4,5}$ -Au-4f_{5/2} APECS スペクトルと Au- $N_7O_{4,5}O_{4,5}$ -Au-4f_{7/2} APECS スペクトルを Fig. 3 に示す。グラフの横軸は 2 正孔結合エネルギーである。トリガー光電子を Au-4f_{7/2} あるいは Au-4f_{5/2} に設定することにより、Au- $N_6O_{4,5}O_{4,5}$ オージェ電子スペクトルと Au- $N_7O_{4,5}O_{4,5}$ スペクトルを別々に測定できた。2つの APECS スペクトルでは最大ピーク位置と形状が異なる。両者の終状態は、価電子帯に 2 正孔が存在するという意味では同一であり、異なるのはオージェ崩壊の始状態のスピン軌道状態のみである。これはすなわち、Au-4f_{5/2} 終状態に由来するオージェ過程と Au-4f_{7/2} 終状態に由来するオージェ過程では個々のオージェ終状態に至る遷移確率が異なることを示している。この結果は、オージェ電子-光電子コイシデンス分光を用いることで、価電子のスピン軌道状態を反映した 2 正孔終状態 DOS を観測できることを示している。

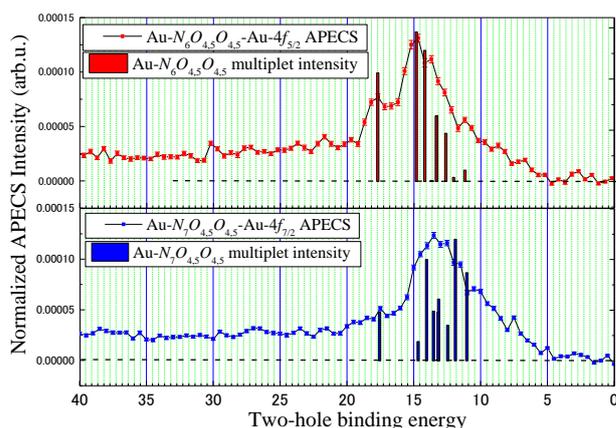


Fig. 3. Au- $N_6O_{4,5}O_{4,5}$ -Au-4f_{5/2} and Au- $N_7O_{4,5}O_{4,5}$ -Au-4f_{7/2} APECS spectra of clean Au/HOPG. Solid columns are the Auger transitions calculated by Vredozzi *et al.* [1]. The columns are shifted so that the calculated maximum peak coincides with the measured maximum peak of Au- $N_7O_{4,5}O_{4,5}$ -Au-4f_{7/2} APECS spectrum.

Au 孤立原子の Au-4f_{5/2} および Au-4f_{7/2} 終状態に由来するオージェ遷移の確率と個々のピークの分裂幅

に関しては Vredozi らが原子軌道を基本にした理論に基づいて計算している (Table 1, Fig. 3) [1]。Vredozi らの計算結果と我々の測定結果は (一定のエネルギーシフトを除き) 比較的よい。しかし、低束縛エネルギー側の構造や 2 正孔結合エネルギーが 12 eV 付近のピーク強度など、相違点も多い。この結果は Au- $N_6O_{4.5}O_{4.5}$, Au- $N_7O_{4.5}O_{4.5}$ オージェ過程においては、価電子帯を原子軌道の multiplet で表す近似は有効であるが限界があり、実験結果を正しく再現するためには、価電子のバンド効果を導入した理論計算との比較が必要であることを示している。

Table 1. Splitting and relative intensity of Au- $N_{6,7}O_{4.5}O_{4.5}$ Auger final states calculated by Vredozi *et al.* [1].

Splitting		Relative intensity	
Component	(eV)	N_6 group	N_7 group
1S_0	-3.51	1.06	0.48
1D_2	-0.63	1.46	0.19
1G_4	0.0	1.28	1.00
3P_1	0.52	0.01	0.49
3F_2	0.90	0.64	0.61
3P_0	0.87	0.64	0.48
3F_3	1.58	0.47	0.35
3P_2	2.16	0.04	1.20
3F_4	3.01	0.11	0.87

4 まとめ

我々は、BL-11D において清浄金蒸着表面の Au- $N_{6,7}O_{4.5}O_{4.5}$ オージェ電子-Au-4f 光電子コインシデンス分光測定を行ない、Au-4f_{5/2} 終状態と Au-4f_{7/2} 終状態を選別して、Au- $N_6O_{4.5}O_{4.5}$ オージェ電子スペクトルと Au- $N_7O_{4.5}O_{4.5}$ オージェ電子スペクトルを得た。その結果、1) スピン軌道相互作用によってオージェスペクトルの構造は明確に異なること、2) スペクトルの構造は Vredozi らによる先行理論研究によっておおむね説明できるが、実験結果を正確に記述するにはバンド効果を考慮に入れたより精緻な理論計算が必要なこと、を明らかにした。

この結果は、固体のスピン軌道相互作用において、オージェ電子-光電子コインシデンス分光が、通常の光電子分光では得られない情報を得ることが可能な、強力な手法になり得ることを示している。今後は、様々な物質において系統的な実験研究を積み重ね、固体におけるスピン軌道相互作用とそこにおけるバンド効果についての統一的な理解を目指したい。

謝辞

本研究は科学研究費基盤研究 (B) 24360021 の助成を受けました。本実験をサポートくださった伊田直也さん (弘前大) に感謝します。

参考文献

[1] C. Vredozi *et al.*, *Phys. Rev. B* **43**, 9550 (1991).]

*mase@post.kek.jp