

1Pa107

H₂O 吸着 Fe/Cu(100)最表面の新奇な電子状態： スピン偏極準安定原子脱励起分光(SPMDS)による研究

物材機構、 倉橋光紀、鈴木拓、巨新、山内泰

金属表面への水吸着は、触媒、腐食、電気化学等広い分野において重要であり、多くの表面科学研究の対象になってきた。近年では、Ru(0001)表面上の水分子に関し新しい構造モデルが提案されるなど、水/金属界面に関心が集まっている。水/金属界面の電子状態に関しては、光電子分光等で観測される孤立水分子の 1b₂, 3a₁, 1b₁ 軌道に由来するバンドが知られているが、今回我々はこれら 3 つの軌道に加え、表面との相互作用によりフェルミ端付近に占有状態が形成されることを準安定脱励起分光法(MDS)(ペニングイオン化分光)を用いて確認した。さらに、この状態は水分子と表面の結合に関し反結合的であることをバンド計算を用いて示した。また、下地に強磁性金属を用いると、このレベルは大きなスピン分極を示すことをスピン偏極 MDS(SPMDS)を用いて実験的に明らかにした。

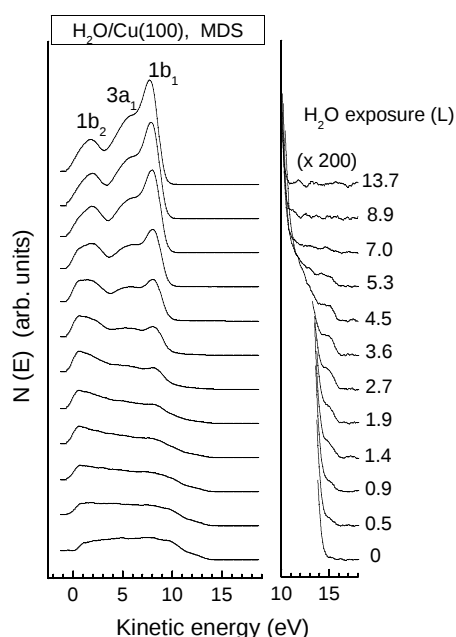


図 1 , 水吸着による Cu(100)表面
の MDS スペクトルの変化

SPMDS は三重項準安定 He(He*, (1s)[↑](2s)[↑]) ビームを試料表面に入射させ、表面での He* の脱励起に伴う放出電子をモニターする手法で、固体最表面スピン依存電子状態を調べることができる。(SP)MDS 測定はパルス放電型 He*原子源を用い、円偏向 1083nm レーザーによりスピン偏極させた。放出電子のエネルギー分布は阻止電位分析器で測定した。基板には Cu(100)表面および垂直磁化させた膜厚 2ML の Fe 蒸着膜を用い、試料温度 87 K にて水分子を吸着させた。

図 1 は Cu(100)表面への水吸着に伴う MDS スペクトルの変化を示す。露出量の増大とともに孤立水分子の 1b₂, 3a₁, 1b₁ 軌道に対応するピークが顕著になる(図 1 左)。一方、スペクトルのフェルミ端付近(図 1 右)では、edge 的な構造が 1 L 以下の低露出量から出現し、

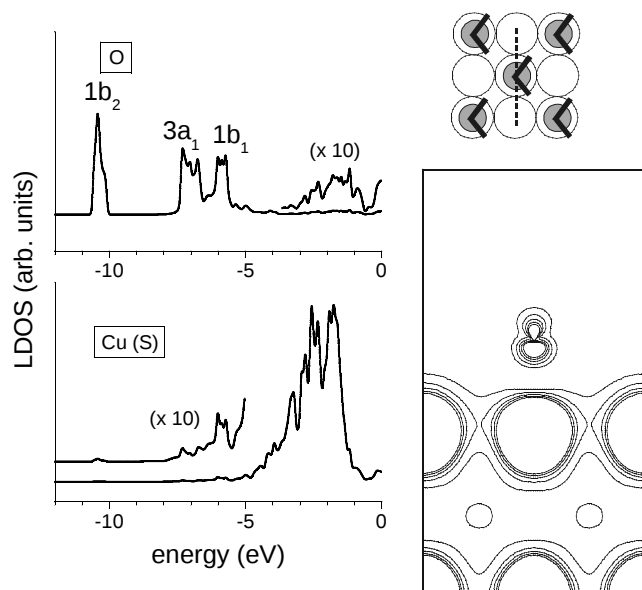


図 2 , 吸着水分子の O 原子および直下の Cu 原子の局所状態密度(左)および仮定した構造(右上,Cu(白),酸素(灰) : 水分子は表面に平行)。エネルギー-3 ~ 0eV の電子密度。断面は表面法線と右上図点線を含む面(右下)。

3-5 L 程度で強度が最大となり、さらなる水吸着により減衰する様子が示されている。この結果は、フェルミレベル付近真空側に占有状態が存在

することを示す。3-5 L が monolayer 吸着量に相当することを考慮すると、この電子状態は基板に直接結合した H₂O 分子から真空側に張り出す電子状態に帰属される。

この結果を解釈するために FLAPW 法によるバンド構造計算を行った(図 2)。計算には WIEN2k code を使い、図 2 右上に示した構造を仮定した。Cu-O 距離には過去の計算値(2.2 Å)を用いた。吸着水分子の O 原子の局所状態密度(LDOS、図 2 左)を見ると、孤立分子の 1b₂,3a₁,1b₁ 軌道に加え、-3 ~ 0eV に占有状態が見られ、下地の Cu 原子の LDOS を反映していることがわかる。-3 ~ 0eV のエネルギー域に寄与する電子密度図(図 2 右下)から、この電子状態は Cu-O 結合の中間で node を持つことがわかる。以上の結果から、-3 ~ 0 eV の状態は基板と水分子の結合に関し反結合的であり、この状態が MDS スペクトルのフェルミ端付近の状態に対応すると解釈

される。

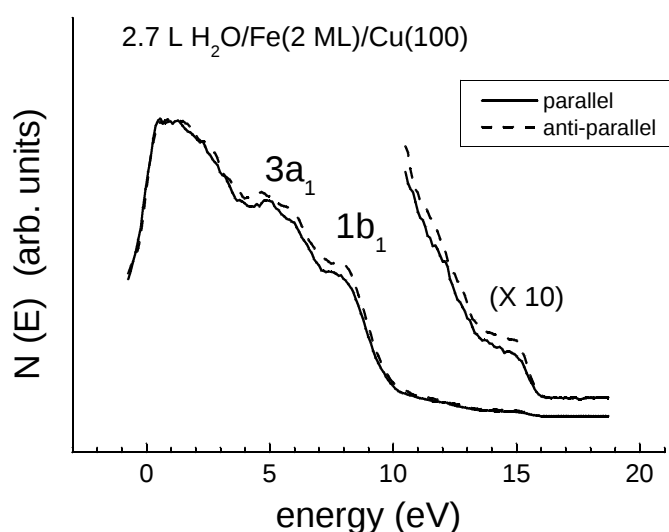


図 3 は磁化した Fe 基板上に水分子を吸着させた表面の SPMDS スペクトルである。フェルミ端付近には同様な構造が見られ、非対称率 20%程度の大きなスピン偏極を示している。

図 3 , 水露出量 2.7L での SPMDS スペクトル