

DV-X α 分子軌道法による銅 XPS スペクトルの解析

河 合 潤・足 立 裕 彦

京都大学工学部金属系教室 606 京都市左京区吉田本町

(1993 年 8 月 23 日受理)

Analysis of Copper XPS Spectra Using DV-X α Molecular-Orbital Method

Jun KAWAI and Hirohiko ADACHI

Department of Metallurgy, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606

(Received August 23, 1993)

銅の 2p X線光電子分光スペクトルの「シェークアップ」サテライトの実験結果とその解釈についてまとめた。この「シェークアップ」サテライトを DV-X α 分子軌道法でどのようにして計算するかを解説した。まず X線光電子分光法へ DV-X α 法を応用する場合の特徴をまとめた後、DV-X α 法を用いて簡単な CuO $_4$ クラスターの電子状態を計算することにより、銅の「シェークアップ」サテライトの解釈が詳しくできることを述べた。さらに DV-X α 法により基底状態の銅酸化物の電子状態をどの程度まで知ることができるかを概観した。最後に銅酸化物を含むさまざまな酸化物の酸素 2p 部分電子状態密度の測定と計算について述べた。

1. Cu 2p XPS

X線光電子分光法 (XPS) は化合物中での元素の原子価を決める場合にその威力を発揮する。XPS 装置を分析装置として購入する目的の大部分は、表面分析・バルク分析を別として、この価数分析であると思われる。内殻光電子スペクトルのケミカルシフトを測定すれば、固体中での分析元素の有効電荷に応じたケミカルシフトが観測されるからである。1986 年の Bednorz と Müller¹⁾ の銅酸化物超伝導体の発見後、まず問題となったのは、銅が 1 価、2 価、あるいは 3 価のいずれであるのか、あるいはその混合原子価状態ではじめて超伝導状態が発現するのか、という点である。そこで超伝導酸化物の価数分析に XPS を用いた研究者が多かった。超伝導相と半導体相では確かに銅 2p XPS スペクトルのピーク形状が異なり、価電子帯の電子状態に何らかの違いがありそうだということがだれの目にも明らかであった。しかしながらこれ以上の考察をしようとしたとき、試料が混合相である場合が多いという複雑さ以外に、高結合エネルギー側の通称「シェークアップ」ピーク (Fig. 1) をどう扱ってよいかわからない場合が多く、いろいろと受け入れ難い分析結果が、権威ある雑誌にも報告された。たとえば、

(例 1) Cu $_2$ O (銅は 1 価) の Cu 2pXPS にはシェークアップピークはなく、CuO (銅は 2 価) の Cu 2pXPS にはシェークアップピークが主線の 50% の強度で出現する。ある超伝導酸化物のシェークアップピークは主線の 30% であるから、この超伝導体の銅の価数は $+1.6 (=1+30/50)$ である。

(例 2) シェークアップピークは多体効果によるため、価数分析では考慮する必要はない。そこで超伝導体の Cu 2pXPS の主線をガウス関数でピーク分離すると 1 価～3 価銅の混合比に比例した 3 本のピークにピーク分離できた。

などである。1990 年以前にはこれに類する報告が多くの専門誌において散見された。比較的信頼できる価数分析の方法として、Steiner ら²⁾による方法が挙げられる。すなわち CuO や NaCuO $_2$ (銅は 3 価) を参照スペクトルとして、価数未知の分析試料の銅 2pXPS スペクトルのピーク分離を行うというものである。Steiner ら²⁾によって酸化物超伝導体中の Cu $^{3+}$ の存在は否定された。しかしながら、ピーク分離には不確定要素が多く、価数分析結果の信頼性は湿式分析にはおよばない。同じ 2 価でも XPS スペクトルの形状は隣接原子によって大きく変わるからである。たとえば銅フタロシアニンの「シェークアップ」サテライトは弱く、CuF $_2$ の「シェークア

うるからであるとしているが、この二つの価電子配置の混合は銅 2p 空孔状態で初めて生じるのであって酸素 1s 空孔状態では生じない。したがって、Itti ら¹⁶⁾の解釈は誤っている。

銅 2pXPS スペクトルは Fujimori ら¹⁷⁾や Bianconi ら¹⁸⁾が行ったように大ざっぱな 3d 有効電子数を見積るのには使えるが、分析化学が要求するような銅の詳しい混合原子価状態の解析は不可能と考えられていた。しかしながら最近 Steiner ら²¹⁾の方法にバンド計算 (LMTO) を組合せることで、Karlsson ら^{19, 20)}は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ の混合原子価状態を分析しようと試みている。すなわち、銅の価数は結晶中のサイトにより異なるが、それぞれの銅 2pXPS のケミカルシフトを計算し、実験と比較することによって Cu^{3+} の寄与を評価している。しかしながら Karlsson ら^{19, 20)}の計算では基底電子状態の計算に限定されているため、計算値を直接 2pXPS の主線のエネルギーと比較することは原理的に無理がある。むしろスペクトル全体 (サテライト+主線, $2p_{1/2}+2p_{3/2}$) の重心と比較すべきであろう。

これまでに何度も出てきた銅 3 価の化合物 NaCuO_2 については Mizokawa ら²¹⁾, Okada ら²²⁾, Bocquet ら²³⁾, Karlsson ら²⁴⁾, Nimkar ら²⁵⁾などの研究がある。

銅の XPS の理論的扱いを他の 3d 遷移金属にまで広げて適用した報告としては、たとえば、Parlebas²⁶⁾, Okada ら²⁷⁾, Fujimori ら²⁸⁾, および文献 23) がある。銅 2p の XPS 形状には酸素→銅という電荷移動以外に、銅→銅間の電荷移動が重要であるという指摘²⁹⁾もある。

2. DV-X α 分子軌道計算

DV-X α 分子軌道計算法は、いくつかの近似を用いてはいるが、第一原理の分子軌道計算法の一つである。プログラムは足立ら³⁰⁾によって、1970 年代に完成された。Hartree-Fock-Slater 法の一つであり、計算時間を要する交換積分は行わず、一体の交換 (X α) ポテンシャルによって代用するので、局所密度汎関数法の一つである。

DV-X α 法はモンテカルロ法に似た重み付きランダムサンプリングポイントによる空間積分法を用いる点に特徴がある。したがって基底関数はガウス型関数やスレーター型関数などの解析関数を用いる必要はなく、直接球対称原子の 1 次元シュレディンガー方程式を数値的に解いて得られる数値関数を用いることができる。この数値基底関数は、原子の内殻部分ではスレーター型基底関数に比較して、信頼できる関数形をしている³¹⁾。また、内殻に空孔が生じた場合の電子空孔ポテンシャルによる軌道緩和を第一原理的に取り入れた波動関数が数値的に得られるという特徴がある。関数型が固定したガウス型や

スレーター型基底関数を用いる分子軌道計算プログラムでは、配置間相互作用 (CI), すなわち凍結した一電子分子軌道においてさまざまな電子励起した数多くの電子配置をもつ多電子の波動関数を用いることによって、はじめて緩和した内殻空孔状態を表現できる。これに対し、DV-X α 法では、一電子分子軌道で内殻空孔電子状態が扱えるという利点がある。したがって、X線光電子分光、発光 X 線分光、オージェ電子分光などの内殻空孔状態に関係した分光法を理論的に扱う場合に特に都合がよい。DV-X α 法の計算精度は X 線光電子分光法などのケミカルシフトの実験精度より 1~2 けた良いという点もこれらのスペクトル解析には有利である。光電子スペクトルは、一般に、分子を扱うだけでなく、むしろ無限に大きい固体の電子状態を測っている場合が多いが、DV-X α 法では、数個から数十個の原子からなる適当なクラスターを固体中から抜きだして電子状態を計算する。内殻光電子分光では終状態の電子空孔は、一つの原子に局在するので、電子空孔をもつ原子を中心に第一近接原子まで、あるいは第二近接原子までを含む原子クラスターの電子状態を計算すれば、XPS スペクトルの解析には十分である。電子空孔の存在する原子が陰イオンの場合には、第一近接原子 (陽イオン) と第二近接原子 (陰イオン) まで含むクラスターを計算し、電子空孔が陽イオンに存在する場合には、第一近接原子 (陰イオン) まで含むクラスターの計算で十分なことが多い。陰イオンの内殻空孔状態計算で第二近接原子まで含めるのは、陰イオンの外殻電子軌道はイオン半径の小さな陽イオンを飛び越えて第二近接原子の陰イオンの外殻電子軌道と大きく重なっているためである。

DV-X α 法の唯一のパラメーターはクラスターの大きさとその端のダングリングボンドの処理である。内殻光電子分光スペクトルの場合には、電子空孔は局在しているので、上で述べたように、第二近接原子までの計算で十分であり、クラスターの端はダングリングボンドのまま残しておいてよい。DV-X α 法では、XPS のケミカルシフトの要因の一つであるマードリングポテンシャルを考慮した計算もできるようになっている。

3. 簡単な銅酸素クラスターの電子状態計算と X 線光電子分光スペクトルの解釈

銅酸化物のモデルとして、 CuO_4 型の平面 4 配位クラスターを考え、DV-X α 法で分子軌道を求めた³²⁾。3d 空孔が存在する最高被占軌道は $4b_{1g}$ であり、したがって b_{1g} 対称の軌道だけを考察する。なぜなら他の対称性の軌道は b_{1g} 対称の軌道とは直交しており、電荷移動は直交した軌道間では生じないと考えてよいからである。熱

的な振動などによる対称性の低下によって他の対称性の軌道と直交しなくなる可能性もあるが、その場合でも混ざりは小さい。Cu-O 間の距離は $1.96 \text{ \AA}$ とした。二価の銅を含む $[\text{CuO}_4]^{6-}$ クラスターの DV-X α 分子軌道計算の結果、 $d_{x^2-y^2}$ と対称性が同じ分子軌道は

$$3b_{1g} = 0.52|\text{Cu}3d\rangle + 0.82|\text{O}2p\rangle \quad (1a)$$

$$4b_{1g} = 0.89|\text{Cu}3d\rangle - 0.72|\text{O}2p\rangle \quad (1b)$$

のように求められた。また重なり積分は $\langle\text{Cu}3d|\text{O}2p\rangle = 0.17$ であった。空孔の存在する $4b_{1g}$ 軌道は銅 3d 軌道と酸素 2p 軌道とがほとんど 1:1 で混ざりあう軌道であるが、わずかに銅 3d 軌道成分のほうが大きい反結合性の軌道である。一方 $3b_{1g}$ 分子軌道は酸素 2p 軌道成分がやや優勢な結合性軌道である。

さて、銅 2p 軌道に光電子放出によって空孔が生じた後、軌道が完全に緩和したとして、SCF 計算を行ってみると、分子軌道は、

$$3b_{1g}^* = 0.95|\text{Cu}3d^*\rangle + 0.19|\text{O}2p\rangle \quad (2a)$$

$$4b_{1g}^* = 0.32|\text{Cu}3d^*\rangle - 1.06|\text{O}2p\rangle \quad (2b)$$

となり、重なり積分は $\langle\text{Cu}3d^*|\text{O}2p\rangle = 0.12$ となった。銅の 2p 軌道は四つの酸素と同一平面の $2p_{xy}$ 軌道と、これに垂直な $2p_z$ 軌道があるが、ここでは便宜上 $2p_z$ に空孔を局在させて SCF 計算を行ってみた。 $2p_z$ 空孔を表わすために * を付けた。(2)式の $|\text{O}2p\rangle$ は基底状態と Cu 2p 空孔状態で等しくはなく、銅 2p 空孔によってやや緩和している。しかしながら (2)式の $|\text{O}2p\rangle$ は (1)式の $|\text{O}2p\rangle$ にかかなり近いという意味で * を付していない。

(2)式より $4b_{1g}^*$ は酸素に局在した軌道であり、 $3b_{1g}^*$ は銅に局在した軌道であることがわかる。これは基底状態 [(1)式] と 2p 空孔状態 [(2)式] とで銅 3d と酸素 2p 軌道の結合エネルギーの順序関係が逆転したことを表わしている (Fig. 2 参照)。XPS スペクトルの解析によると、Cu 3d 軌道の結合エネルギーは 2p 空孔の生成によって約 9 eV だけ深くなる¹⁰⁻¹⁵⁾。

$[\text{CuO}_4]^{6-}$ クラスターに電子を 1 個加えて、 $[\text{CuO}_4]^{7-}$ クラスターとすると、1 価の銅酸化物のモデルとなる。原子間距離や、クラスターの対称性は比較のため $[\text{CuO}_4]^{6-}$ クラスターと同一条件で銅の有効電荷を計算した³²⁾。結果を Table 2 に示す。1 価銅は +0.89、2 価銅は +1.40 の有効電荷をもつから、これらを Cu^+ と Cu^{++} というふうに形式的に表示したとき、+ は 0.7 e ~ 0.9 e 程度の電荷を表わしていることがわかる。一方 2p 空孔状態では、1 価銅は 0.89 → 0.64 とあまり変化しないのに対し、2 価銅は 1.40 → 0.80 と半減する。SCF 計算では、基底状態から 2p 空孔状態へと変化する過程が、断熱過程³⁾、すなわち、無限大の時間をかけて 2p

Table 2 Calculated effective charges on Cu due to core hole creation³²⁾.

Valence	Cluster	Ground state	$2p_z^{-1}$ hole state
Cu(II)	$[\text{CuO}_4]^{6-}$	$\text{Cu}^{+1.40}$	$\text{Cu}^{+0.80}$
Cu(I)	$[\text{CuO}_4]^{7-}$	$\text{Cu}^{+0.89}$	$\text{Cu}^{+0.64}$

電子が光イオン化する過程を計算したことになる。計算結果は、断熱過程の場合には、2 価銅の価数は実質上 1 価になっていることを意味している。これは Fig. 2 の基底状態と 2p 空孔状態の分子軌道を相関させる曲線が互いに交差せず (交差回避) Cu 3d に局在していた空孔が、 $\tau \rightarrow \infty$ の極限では O 2p に移動することを表わしている。現実には τ は十分短いので、酸化銅 (II) の固体中の銅原子の 6 ~ 7 割で電荷移動が生じ、残りの 3 ~ 4 割の銅原子では空孔は酸素に移動せず銅にとどまっていることが、2pXPS スペクトルの主線に対するサテライト強度比 (3/7 ~ 4/6) からわかる。理論上のサテライト強度は^{12,14,15)}、(1)、(2)式を書き直して、

$$b = [\chi_L \cos(\theta + \sigma) + \phi_d \sin\theta] / \cos\sigma \quad (1a')$$

$$a = [-\chi_L \sin(\theta + \sigma) + \phi_d \cos\theta] / \cos\sigma \quad (1b')$$

および

$$b^* = [\chi_L \cos(\theta^* + \sigma) + \phi_d \sin\theta^*] / \cos\sigma \quad (2a')$$

$$a^* = [-\chi_L \sin(\theta^* + \sigma) + \phi_d \cos\theta^*] / \cos\sigma \quad (2b')$$

と表わすと、

$$I_{\text{sat}}/I_{\text{main}} = 1/\tan^2(\theta^* - \theta) \quad (3)$$

となる。ここで $\sin\sigma = \langle\phi_d|\chi_L\rangle$ である。(1)、(2)式より $\theta^* = 70^\circ$ 、 $\theta = 30^\circ$ となる。実験によると、 $\theta^* - \theta = 50^\circ \sim 55^\circ$ である。 $\theta^* - \theta$ は基底状態のハミルトニアン固有ベクトルと 2p 空孔状態のハミルトニアン固有ベクトルのなす角度である。 $\theta^* - \theta > 45^\circ$ では主線とサテライトの強度の逆転、すなわち Fig. 2 の単位の逆転が光イオン化によって起こることを意味している。計算では $\theta^* - \theta = 40^\circ$ となって、見かけ上単位の逆転は起こっていないように見えるが、これは (1)、(2)式の 2 単位モデルが単純すぎることが原因である。

$\text{Cu}(\text{acac})_2$ の XPS スペクトルは Fig. 3 に示したようにサテライト 2 本と主線 1 本からなる変わった形状をしている³³⁾。サテライトが 2 本に分裂するのは、スピンスピン ($2p^5 - 3d^9$) 交換相互作用分裂による可能性もあるが、詳しい計算によると、交換相互作用分裂では実測スペクトルの分裂は大きすぎて説明できない。DV-X α 分子軌道計算を $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 分子に対して行ってみると、酸素の電子状態密度が、Fig. 4 に示したように、広いエネルギー範囲にわたっていることがわかる。これは酸素と銅の軌道混成以外に酸素-炭素軌道混成の効果が大きいからである。CuO₄ クラスターの酸素 2p の電子状態

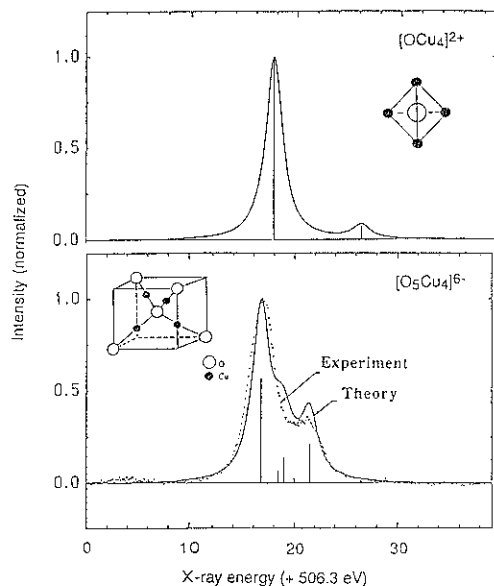


Fig. 7 Measured (dotted) and calculated (solid line) oxygen 2p electron density of states of Cu_2O ³⁷⁾. Effect of cluster size on the calculated DOS is also shown.

子まで考慮したクラスターでは実験と計算の一致がきわめて良いのがわかる。YBa₂Cu₃O₇ の酸素 2p 電子状態密度の測定結果 (Fig. 8(a)) と各種クラスターの計算結果の比較によって、実測試料は Fig. 8(c, d, e) に示した局所構造に近いということがわかる。

5. おわりに

DV-X α 分子軌道法を用いて銅酸化物の XPS スペクトルの解析がどの程度行えるかをまとめた。銅の XPS スペクトルのサテライトは、電荷移動、あるいはシェークダウンによる多体効果を反映してその解析は難しいと考えられがちであるが、DV-X α 分子軌道法の特徴をうまく用いることにより、半定量的なサテライト強度の計算や、その原因を簡単なクラスターモデルを用いて再現可能であることを述べた。もちろん、光電子スペクトルを第一原理的に、すなわち基底状態からそれぞれの多電子励起状態への電子遷移確率として計算することは可能である。しかしながらこの遷移確率の計算では連続準位を含む計算が必要であり、どのような分子軌道計算法を用いても容易ではない。電子遷移確率を計算する方法ではシェークアップサテライトの強度は、簡単な分子についても実験との十分な一致が得られていない。したがって電子遷移確率を計算する方法で固体の多電子効果を考慮した遷移確率の計算を行うというのは現時点ではほ

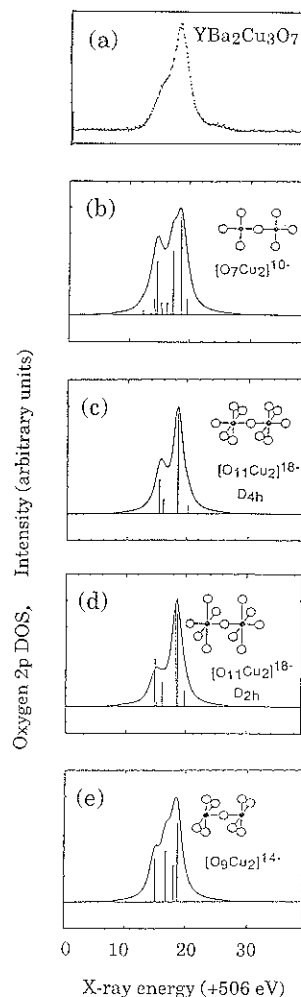


Fig. 8 Measured (a) and calculated (c, d, e, and f) oxygen 2p electron density of states of YBCO³⁷⁾.

んど絶望的である。したがって(1)式のような2準位モデルが役に立つ。ただしシェークアップサテライトのエネルギーに関しては実験とよく一致する結果が得られている。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. **B 64**, 189 (1986).
- 2) P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hüfner, C. Politis, R. Hoppe and H. P. Müller : Z. Phys. **B 67**, 497 (1987).
- 3) J. Kawai, K. Maeda, K. Nakajima and Y. Gohshi : Phys. Rev. **B 48**, 8560 (1993).
- 4) D. C. Frost, A. Ishitani and C. A. McDowell : Mol. Phys. **24**, 861 (1972).

- 5) I. Nakai, Y. Sugitani, K. Nagashima and Y. Niwa: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 789 (1978).
- 6) F. Parmigiani, L.E. Depero, T. Minerva and J.B. Torrance: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **58**, 315 (1992).
- 7) S.K. Chawa, N. Sankararaman and J.H. Payer: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **61**, 1 (1992).
- 8) N. Merrien, F. Studer, C. Michel, P. Srivastava, B.R. Sekhar, N.L. Saini, K.B. Garg and G. Tourillon: *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 499 (1993).
- 9) 藤森 淳: 表面科学 **9**, 131 (1988).
- 10) 藤森 淳: パリティ **3**, No. 6, 16 (1988).
- 11) "Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems" (Eds. J. Kanamori and A. Kotani, Springer, Berlin, 1988).
- 12) 河合 潤, 奥 正興, 二瓶好正: *X線分析の進歩* **21**, 149 (1990).
- 13) J. Kawai: *Adv. X-Ray Anal.* **34**, 91 (1991).
- 14) 河合 潤: 理学電機ジャーナル **23**, 29 (1992).
- 15) 河合 潤: ふんせき **919** (1992).
- 16) R. Itti, K. Ikeda, N. Koshizuka and S. Tanaka: *Phys. Rev.* **B 45**, 7515 (1992).
- 17) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai: *Phys. Rev.* **B 35**, 8814 (1987).
- 18) A. Bianconi, A. C. Castellano, M. De Santis, P. Delogu, A. Gargano and R. Giorgi: *Solid State Commun.* **63**, 1135 (1987).
- 19) K. Karlsson, O. Gunnarsson and O. Jepsen: *J. Phys. Condens. Matter.* **4**, 895 (1992).
- 20) K. Karlsson, O. Gunnarsson and O. Jepsen: *Phys. Rev.* **B 45**, 7559 (1992).
- 21) T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda and N. Kosugi: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1638 (1991).
- 22) K. Okada, A. Kotani, B.T. Thole and G.A. Sawatzky: *Solid State Commun.* **77**, 835 (1991).
- 23) A.E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame and A. Fujimori: *Phys. Rev.* **B 46**, 3771 (1992).
- 24) K. Karlsson, O. Gunnarsson and O. Jepsen: *J. Phys. Condens. Matter.* **4**, 2801 (1992).
- 25) S. Nimkar, D. D. Sarma and H. R. Krishnamurthy: *Phys. Rev.* **B 47**, 10927 (1993).
- 26) J. C. Parlebas: *J. Phys. I France* **2**, 1369 (1992).
- 27) K. Okada, A. Kotani and B. T. Thole: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **58**, 325 (1992).
- 28) A. Fujimori, A.E. Bocquet, T. Saitoh and T. Mizokawa: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **62**, 141 (1993).
- 29) M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2459 (1993).
- 30) 足立裕彦: "量子材料化学入門" (三共出版, 東京, 1991).
- 31) 足立裕彦, 中松博英, 向山 毅: *X線分析の進歩* **23**, 19 (1992).
- 32) J. Kawai, Y. Nihei, M. Fujinami, Y. Higashi, S. Fukushima and Y. Gohshi: *Solid State Commun.* **70**, 567 (1989).
- 33) K. Okada, J. Kawai and A. Kotani: Technical Report of ISSP, Ser. A, No. 2639 (1993): *Phys. Rev.* **B 48**, 10733 (1993).
- 34) H. Adachi and M. Takano: *Physica C* **157**, 169 (1989): 改訂された計算結果として H. Adachi and M. Takano: "Chemical Designing and Processing of High Tc Superconductors" (Report of Science Research on Priority Area, Ed. K. Fueki, Ministry of Education, Science and Culture, Japan, 1993) p. 285.
- 35) R. Sekine, M. Kawai and H. Adachi: *Physica C* **159**, 161 (1989).
- 36) 河合 潤, 橋本健朗: *X線分析の進歩* **23**, 151 (1992).
- 37) M. Sakai, S. Hayakawa, J. Kawai and Y. Gohshi: *Adv. X-Ray Anal.* **36**, 65 (1993).