

### VII-3. 固体光物性グループ

教授 福谷博仁  
助手 東山和幸 大久保宣昭  
大学院生 (7名)

#### 【1】光電子分光法による金属表面-吸着子系の研究 (福谷、東山)

表面反応の研究の観点から、FCC遷移金属の(110)表面に酸素が化学吸着した系-Pd/O, Cu/O, Ni/O, Ag/O-の電子状態を光電子分光法により調べてきた。現在までに明らかにされた点は、以下のように要約できる。

- (1) いずれの表面でも、化学吸着した酸素は表面特有の化合物を形成する。Pd/Oでは[110]方向のPd最密原子列にOがジグザグに配列し、Cu/O, Ni/O, Ag/Oでは[001]方向に金属-酸素の直線状鎖が形成される。これらの表面化合物は化学吸着の初期段階では表面上にランダムに生成され、酸素吸着量の増加にともない成長し、最終的には表面が再構成された秩序構造(Pd/Oでは $c(2 \times 4)$ 、その他では $p(2 \times 1)$ )となる。
- (2) 吸着秩序構造表面の角度分解光電子分光スペクトルのエネルギー分散を、金属-吸着子間の相互作用をパラメーターとしたLCAO計算と比較することにより、実験結果をよく再現することができた。金属-金属間の相互作用は既知の値を用いた。図1は、Cu(110)-(2x1)Oの例である(論文8)。これから、金属-吸着子間の相互作用を定量的に決定することができるようになった。また、種々の表面構造を仮定したLCAO計算と実験を比較することにより、光電子分光法が表面構造の決定にも有効であることが示された。
- (3) Ag(110)表面の酸素吸着により、従来から知られていた $p(2 \times 1)$ のほかに $p(1 \times 2)$ 構造が生成されることを見いだした。角度分解光電子分光スペクトルの解析から、Pd/Oと同じ[110]方向の金属-酸素ジグザグ構造であることが明らかにされた。酸素を吸着させる温度によっては2つの構造が共存することが観測されている。(講演1、2)

#### 【2】走査トンネル顕微鏡による金属表面の研究 (東山、福谷)

アルミニウムAl(111)表面の初期酸化過程を走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて観察した。エネルギー損失分光法(ELS)による酸化表面の規正化(characterization)も行った。特に、高温酸化表面のSTM観察は本研究が初めてである。

清浄表面: Al(111)表面は、清浄化後、平均テラス幅300Å(最大2000Å以上)、単原子ステップ(2Å)から成る規則性の高いトポグラフを示した。清浄表面のSTM原子像を図2に示す。Al原子は0.2Åのcorrugationを持つ明るい突起として観察され、格子間隔2.9Åの三角格子を広範囲に形成する。

室温酸化: 酸素は室温でAl(111)に吸着すると、-0.2Åの深さの凹みとして観察される。 $10^{-7}$  torrの酸素雰囲気中に曝すと、三角格子のくぼみ位置にランダムに吸着するのが観測された。これは過去の研究例と一致する。

高温酸化: 酸素を高温(250-400°C)の表面に曝すと、室温とは対照的に、高い構造的秩序を持つSTM像が観測された。図3に、高温酸化表面のSTM像を示す。酸化物は正三角形状で、すべて一方方向に方位が揃っている。STM像のバイアス依存性を調べたところ、conduction band minimumはフェルミ準位から+2.5-+3.0 eVに、valence band maximumは-4.5--5.0 eVにそれぞれ位置し、band gapは $7.5 \pm 0.5$  eVであった。これは、酸化表面で7.3 eVのloss peakが観測された事実とつじつまが合う。(講演7)

#### 【3】高エネルギー研、電総研との共同研究 (福谷)

高エネルギー研との共同研究として、内殻吸収磁気円二色性分光による磁性体および磁性多層膜の

研究を進めている。3d遷移金属カルコゲナイド ( $Fe_7S_8$ ,  $Fe_7Se_8$ ,  $CoS_2$ ) 磁性体の磁気および電子状態について、Fe, Coの2p, 3p内殻吸収MCDの測定から、磁性に寄与する3d空束縛準位の情報を得た。 $CoS_2$ では、スピン磁気モーメントにたいする軌道磁気モーメントの比が0.14であることを明らかにした。 $Fe_7S_8$ ,  $Fe_7Se_8$ では、両者のMCDスペクトルの形状の相違がフェルミ準位近傍での状態密度の差異により生じることが明らかにされた。(論文7、9、12)

電総研との共同研究では、遷移金属酸化物 $SrTiO_3$ などの電子状態を光電子分光で研究した。 $SrTiO_3$  (110) 表面の角度分解光電子分光からO 2p価電子帯のバンド構造を求め、1電子近似で説明できることを明らかにした。真空中での熱処理による酸素欠損表面のSTM観察では、(111) ファセット面の生成を確認した。(論文13、14、15、16)

図1

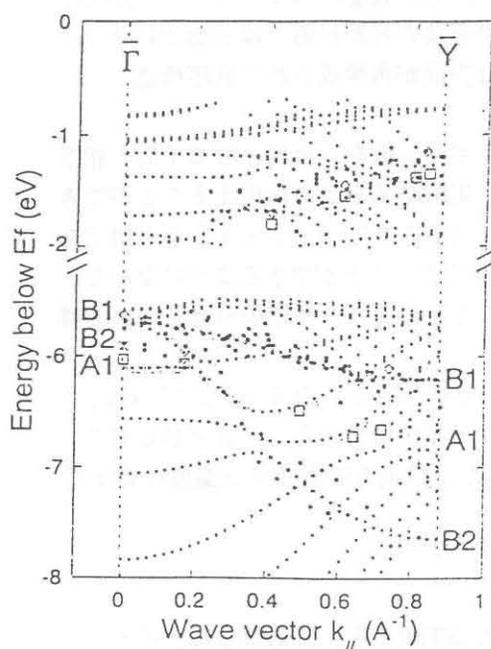


図2

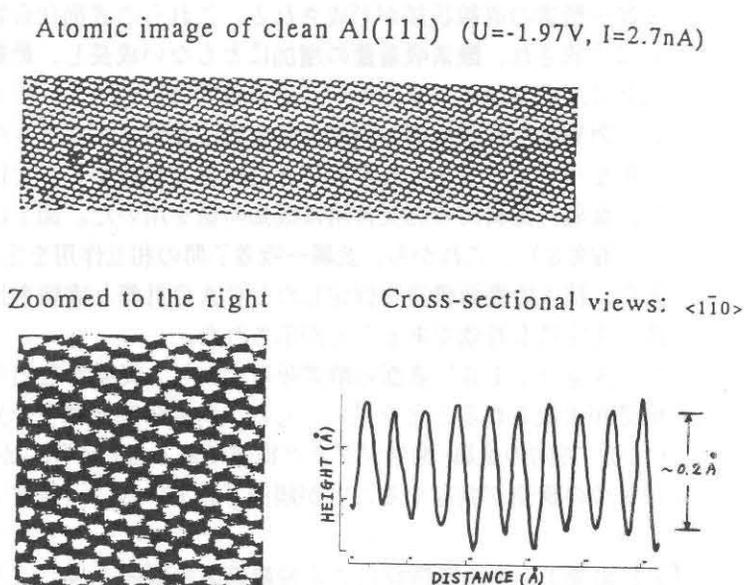


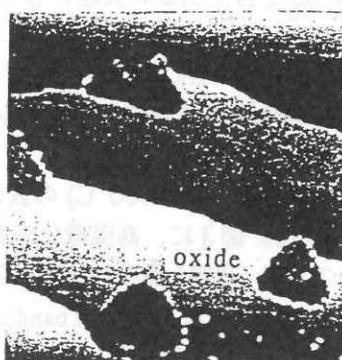
図3

Temperature dependence of  $O_2$  adsorption

(100L  $O_2$  @ 250°C,  $U=0.05V, I=2.0nA$ )



(100L  $O_2$  @ 295°C,  $U=-1.00V, I=0.1nA$ )



〈論文〉

1. K.Ono, J.Fujii, A.Kakizaki, T.Ishii, K.Tanaka, K.Shimada, Y.Saito, T.Sendohda and H.Fukutani : Temperature dependence of magneto-optic Kerr effect and spin-resolved photoemission of Ni(110), *J.Mag.and Mag.Mat.*148(1995)74-75
2. H.Miyauchi, K.Taketomi, A.Egami, S.Hosoi and H.Fukutani : Absorption and Photoemission Studies of Au-55 Metal Clusters, *Proc.Int.Conf.Optical Properties of Nanostructures(Sendai,1994)* *Jpn.J.Appl.Phys.* 34(1995) Suppl.34-1, pp.19-21
3. J.Fujii, A.Kakizaki, K.Shimada, A.Kamata, K.Ono, K.H.Park, T.Kinoshita, T.Ishii and H.Fukutani : Temperature dependence of the spin- and angle-resolved valence band photoemission spectra of ferromagnetic Ni(110), *J. Mag.and Mag.Mat.*140-144(1995) 97-98
4. A.Kakizaki, J.Fujii, K.Shimada, A.Kamata, K.Ono, K. H.Park, T.Kinoshita, T.Ishii and H.Fukutani : Spin-resolved resonant photoemission of Ni(110), *J.Mag.and Mag.Mat.* 140-144(1995)34-36
5. K.Ono, A.Kakizaki, K.Shimada, S.Qiao, T.Ishii, K.Tanaka, T.Sendohda and H.Fukutani : Spin Polarization of Valence Band Satellites of Nickel, *Technical Report of ISSP(1995), Ser.A No.3053*
6. J.Fujii, A.Kakizaki, K.Shimada, K.Ono, T.Kinoshita and H.Fukutani : Temperature Dependence of the Spin- and Angle-resolved Valence Band Photoemission Spectra of Ni(110), *Technical Report of ISSP(1995), Ser.A No.2923*
7. K.Yamaguchi, H.Namatame, A.Fujimori, T.Koide, T.Shidara, M.Nakamura, A.Misu, H.Fukutani, M.Yuri, M.Kasaya, H.Suzuki and T.Kasuya : Soft-x-ray linear-dichroism and magnetic-circular-dichroism studies of  $CeRh_3B$  ; Large crystal-field splitting and anomalous ferromagnetism, *Phys.Rev.B* 51(1995)13952-13960
8. R.Ozawa, A.Yamane, K.Morikawa, M.Ohwada, K.Suzuki, and H.Fukutani : Angle-resolved UPS study of the oxygen-Induced  $2 \times 1$  Surface of Cu(110), *Surface Science* 346(1996)237-242
9. Y.Haruyama, S.Kodaira, H.Fukutani, Y.Aiura, H.Bando, Y.Nishihara, T.Maruyama, Y.Sakisaka and H.Kato : Angle-resolved Photoemission Studies of SrTiO<sub>3</sub>(110), *Photon Factory Activity Report # 12*, p252
10. H.Kawabe, T.Koide, T.Shidara, H.Miyauchi, N.Nakajima and H.Fukutani : Magnetic Circular Dichroism Study of KBr and RbBr Excitons, *Photon Factory Activity Report # 12*, p253
11. N.Nakajima, T.Koide, T.Shidara, H.Kawabe, H.Miyauchi, H.Fukutani, A.Fujimori, K.Ito, T.Katayama and Y.Suzuki : Core-level Magnetic Circular Dichroism in Co/Pt Multilayers with Varying Co Layer Thicknesses, *Photon Factory Activity Report # 12*, p372
12. H.Miyauchi, T.Koide, T.Shidara, K.Yamaguchi, A.Fujimori, H.Kawabe, H.Fukutani, N.Nakajima, K.Ito and T.Miyadai : Magnetic Circular Dichroism at the  $M_{23}$  Edge in CoS<sub>2</sub>, *Photon Factory Activity Report # 12*, p373
13. K.Inoue, I.Hase, Y.Aiura, J.Fujimori, Y.Haruyama, K.Maruyama, Y.Nishihara : Systematic Development of the Spectral Function in the 3d1 Mott-Hubbard System  $Ca_{1-x}Sr_xVO_3$ , *Phys.Rev.Letters*74(1995)2539-2541
14. H.Bando, Y.Aiura, Y.Haruyama, T.Shimizu and Y.Nishihara : Structure and electronic states on reduced SrTiO<sub>3</sub> (110) surface observed by scanning microscopy and spectroscopy, *J.Vac.Sci.Technol.* B13(1995)1150-1154
15. T.Shimizu, H.Bando, Y.Aiura, Y.Haruyama, K.Oka and Y.Nishihara : Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Observation of Reduced BaTiO<sub>3</sub>(100) Surface, *Jpn.J.Appl.Phys.* 34(1995)L1305-L1308
16. Y.Haruyama, S.Kodaira, Y.Aiura, H.Bando, Y.Nishihara, T.Maruyama, Y.Sakisaka and H.Kato : Angle-resolved photoemission study of SrTiO<sub>3</sub>(100) and (110) surfaces, *Phys.Rev.B*53(1996) 8032-8035

〈学位論文〉

1. 二井谷剛 : アルミニウム  $Al(111)$  表面の酸化過程に関する研究 - STM, EELS, AES,

LEED, XPS, 筑波大学大学院修士過程 理工学研究科修士論文 1995年2月

2. 郡司善夫：角度分解光電子分光法による酸素吸着Ag(110)表面の研究，  
筑波大学大学院修士過程 理工学研究科修士論文 1995年2月
3. 仙洞田剛士：遷移金属表面一吸着子系の角度分解光電子分光，筑波大学大学院修士過程  
理工学研究科修士論文 1995年2月

〈講演〉

1. 小澤亮、郡司善夫、福谷博仁：Ag(110)p(1x2)-Oの角度分解光電子分光法，  
日本物理学会(1995年9月)
2. 小澤亮、郡司善夫、福谷博仁：Ag(110)p(1x2)-Oの角度分解光電子分光法，  
日本物理学会(1996年3月)
3. 春山雄一、坂東寛、相浦義弘、西原美一、米田忠弘、清水哲司、丸山隆浩、加藤博雄；  
SrTiO<sub>3</sub>の表面構造と電子状態，日本物理学会(1995年9月)
4. 春山雄一、坂東寛、相浦義弘、西原美一、鈴木寛、長谷泉；電子ドープしたSrTiO<sub>3</sub>の電子状  
態の研究，日本物理学会(1996年3月)
5. 小野寛太、仙洞田剛士、鎌倉望、竹広直樹、島田賢也、福谷博仁、柿崎明人、田中慶一：  
Ni(110)-吸着系のスピン分解光電子分光，日本物理学会(1996年3月)
6. 仙洞田剛士、小野寛太、鎌倉望、竹広直樹、島田賢也、福谷博仁、柿崎明人、田中慶一：  
Ni(110)-吸着系の角度分解光電子分光，日本物理学会(1996年3月)
7. 二井谷剛、東山和幸、福谷博仁：Al(111)酸化表面のSTM, ELS,  
日本物理学会(1996年3月)
8. 宮内洋司、小出常晴、設楽哲夫、中島伸夫、川辺博之、福谷博仁、島田賢也、藤森淳、飯尾勝矩、  
上村孝：Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>のFe内殻吸収端磁気円二色性，日本物理学会(1995年9月)
9. H.Miyauchi, T.Koide, T.Shidara, N.Nakajima, H.Kawabe, K.Yamaguchi, A.Fujimori, H.Fukutani, K.Iio and  
T.Miyadai：Magnetic circular dichroism in CoS<sub>2</sub> at the Co L<sub>2,3</sub> and M<sub>2,3</sub> core edges,  
The 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics(立教大学, 1995年8月)
10. H.Miyauchi, T.Koide, T.Shidara, N.Nakajima, H.Kawabe, H.Fukutani, K.Shimada, A.Fujimori, K.Iio and  
T.Miyadai：Core-level magnetic circular dichroism in Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> and Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>,  
The 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics(立教大学, 1995年8月)

【4】磁気共鳴による物性研究 (大久保宜昭)

(1) ラマン過程による核スピン緩和

a)  $\text{AlBr}_3$  の  $^{27}\text{Al}$ -NMR

$^{27}\text{Al}$ 核のスピンは  $5/2$  であるが NMR の線幅は図 1 のように磁場の強さに反比例するので、観測された信号は 2 次の核四重極相互作用で広がった  $1/2$  と  $-1/2$  の準位間の遷移によるものである。その緩和には 2 つの遷移確率が含まれるが、一般にラマン過程を仮定すると粉末試料の場合、等価な結合対の磁場に対する配向平均のため両者は等しくなることを図 2 から導いた。磁化の飽和回復曲線から求めた遷移確率  $W$  は図 3 のように高温でラマン過程の特徴である  $T^2$  の温度依存性を示し、fitting からデバイ温度として 118 K を得た。これは前に  $^{81}\text{Br}$ -NQR 緩和から得られた温度より高いが、対応して共有性としても  $0.104 \sim 0.150$  という大きな値が得られ、 $^{27}\text{Al}$  核四重極結合定数から得られたものと矛盾しない。(論文印刷中、講演 3)

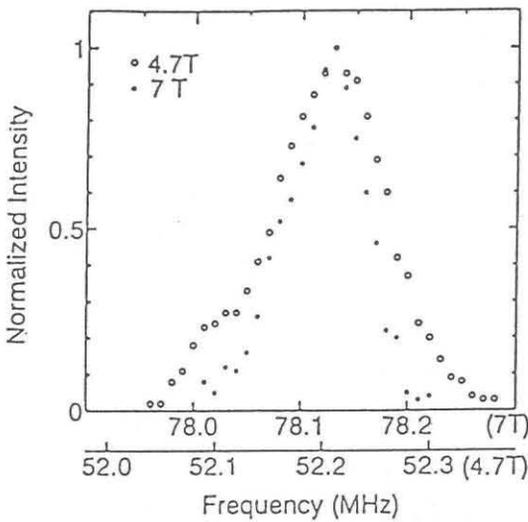


図 1

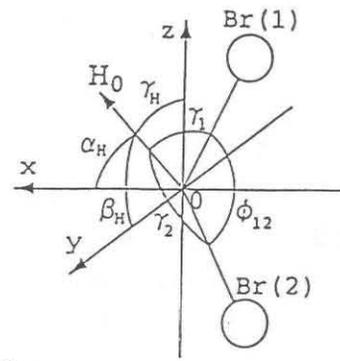


図 2

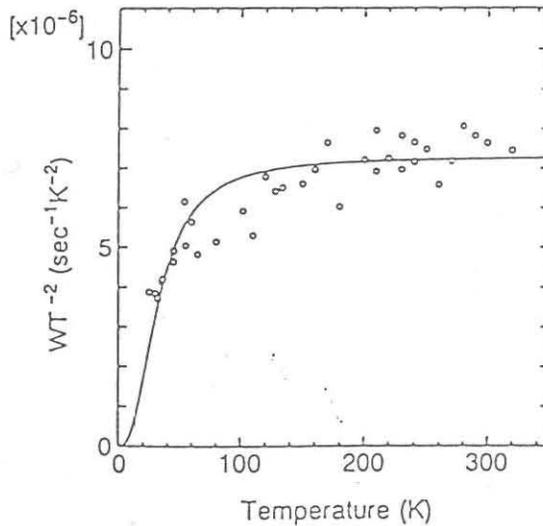


図 3

b)  $\text{Cu}_2\text{O}$  の  $^{63}\text{Cu}$ -NQR

$\text{Cu}_2\text{O}$  の Cu と O との間の結合は完全なイオン性として扱われ、かつて Jeffrey-Armstrong

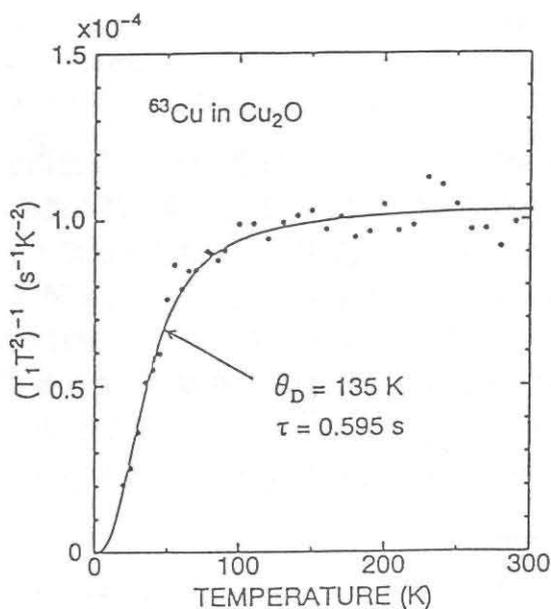


図 4

によって調べられた  $^{63}\text{Cu}$ -NQR の緩和もイオン性に基づいてラマン過程として解析されたが、最近その根拠となった実験に誤りが見出された。また彼らは低温では磁性不純物のためにラマン過程の特徴の  $T^7$  の温度依存性を得られなかった。今回高純度の試料を使って調べなおしたところ、図 4 のように低温で  $T^7$  (実線) に近い温度依存性を得るとともに、共有性の大きな寄与が明らかになった。(講演 2)

## (2) ゼオライトの NMR

ゼオライトは  $\text{AlO}_4^-$  と  $\text{SiO}_4^-$  の四面体が O 原子と陽イオンで結ばれた構造をもつ物質群で、ゼオライト Na-X には図 5 のように大きな空洞があって、いろいろな物質を吸着し半導体になったり強磁性を示すものもある。未ドープの Na-X における  $^{23}\text{Na}$ -NMR の緩和を調べた。図 5 の Na 原子のサイトは核四重極結合の大きさから 3 つのグループに分かれるが、観測されたスピネコー (図 6) の鋭い部分は 4.5 MHz のサイト II, III のグループと 2.3 MHz のサイト II' のグループによるものである。スピンの  $3/2$  の場合緩和は 2 コの遷移確率で支配されるが、粉末試料でラマン過程の場合、各グループの緩和はそれぞれ 1 つの緩和時間  $T_{1s}$ 、 $T_{1l}$  で記述できるので、磁化  $M(t)$  の飽和からの回復過程は

$$R(t) = [M(\infty) - M(t)] = a \exp(-t/T_{1s}) + (1-a) \exp(-t/T_{1l})$$

と表される。a と 1-a は各グループの相対的重みである。fitting の例を図 7 に示す。a の

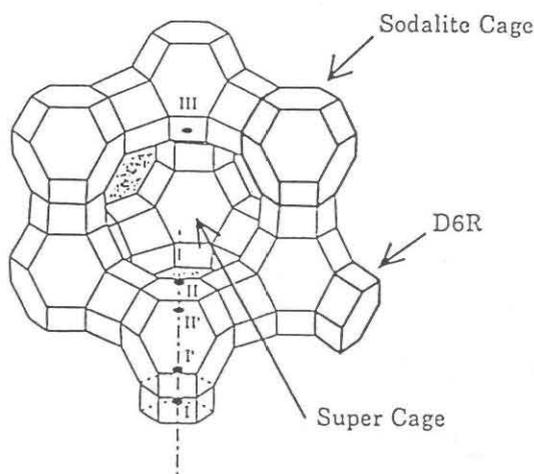


図 5

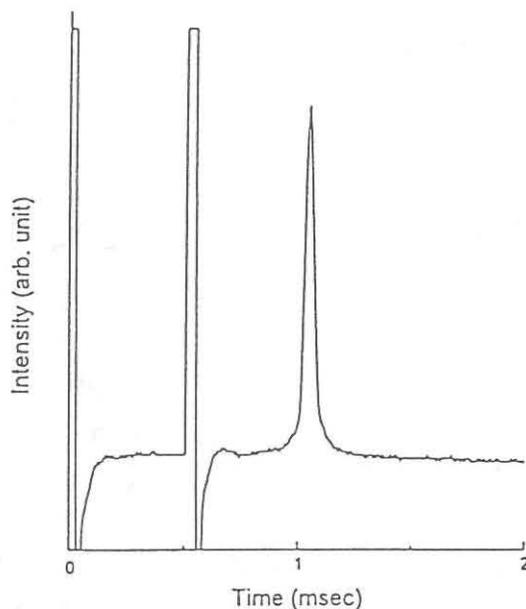


図 6

値は温度によらず 0.56 で、サイト数の比 5/9 に非常に近い。2 つの  $T_1$  は図 8 のように高温で確かにラマン過程の特徴である  $T^{-2}$  の温度依存性を示す。得られた比  $T_{1s}^{-1}/T_{1i}^{-1} \sim 8$  は核四重極相互作用から期待される値  $(4.5/2.3)^2 \sim 4$  と異なるが、ラマン過程の場合結合の数や原子間距離も考慮する必要がある。(講演 1、論文印刷中)

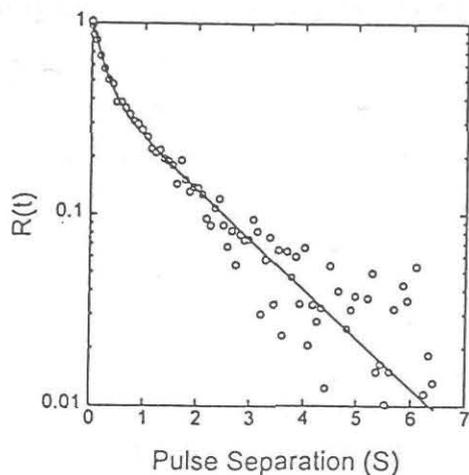


図 7

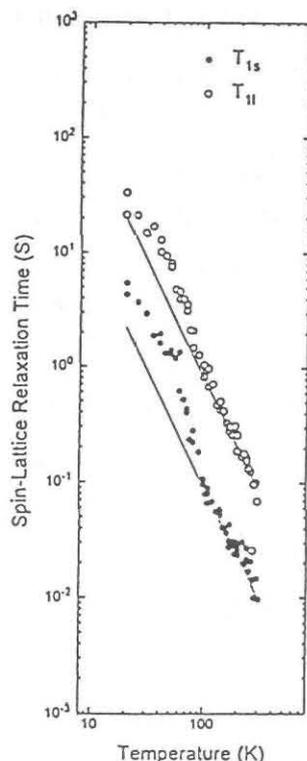


図 8

### (3) 遷移金属ハライドにおける電場勾配

遷移金属とハロゲン原子間に d 軌道を通しての  $\pi$  結合がある場合、その NQR の解析はイオン性  $\iota$  と 2 つの共有性  $\sigma$ 、 $\pi$  の間に  $\iota + \sigma + \pi = 1$  の関係を仮定してなされているが、多重結合がある場合これは自明ではない。しかし  $\sigma$ 、 $\pi$  を他の結合の有無によらずそれぞれの存在する確率と見なすならば、この関係は厳密に成り立つことを示した。(論文 2)

(論文)

1. N. Okubo, M. Igarashi, and R. Yoshizaki:  $^{81}\text{Br}$  Nuclear Quadrupole Relaxation in Aluminium Tribromide, *Z. Naturforsch.* 50a, (1995), 737-741.
2. N. Okubo: The Electric Field Gradient and Bond Characters in Transition Metal Halides, *J. Phys. Soc. Japan* 64 (1995) 3583.

(講演)

1. M. Igarashi, N. Okubo, S. Hashimoto, R. Yoshizaki, and D. J. Cha:  $^{23}\text{Na}$  Spin-Lattice Relaxation Measurement in Dehydrated Na-X Zeolite, 13th International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, 1995, Providence.
2. 大久保宜昭、五十嵐睦夫:  $\text{Cu}_2\text{O}$  の NQR におけるラマン過程、日本物理学会、1995 年秋。
3. 五十嵐睦夫、大久保宜昭、吉崎亮造:  $\text{AlBr}_3$  の  $^{27}\text{Al}$ -NMR におけるラマン過程、日本物理学会、1995 年秋。