

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 12 名

【1】光電子分光法による酸素吸着金属表面の研究 (福谷、東山)

Niの(110)表面にOを吸着させると、吸着量 $1/2$ 、 $2/3$ MLで $p(2 \times 1)$ 、 $p(3 \times 1)$ 表面超格子構造となる。STMによる研究から、(001)方向にNiとOが直線状に配列したmissing-rowモデルが提唱されている。角度分解光電子分光 (ARUPS) 測定により求めたOに由来する表面状態のバンド分散を測定した。 $p(2 \times 1)$ 表面電子状態の研究は既に他のグループの研究があるが、 $p(3 \times 1)$ は本研究が初めてである。 $p(3 \times 1)$ 表面では2列のNi-O鎖が隣り合っており、 $p(2 \times 1)$ 表面と異なり、

(110)方向の分散が観測された。下地のNi層の効果をとりにれたLCAO計算で最適化することにより、Ni-O、O-O間の原子間相互作用を定量的に求め、実験結果を再現することができた。更に酸素吸着量を増加させると再び $p(2 \times 1)$ 表面が生成される。この新しい $p(2 \times 1)$ 表面は $1/2$ MLで生成される $p(2 \times 1)$ 表面と一致することをARUPS, XPSで確認した。これは酸素吸着量の増加に伴い表面が不安定になることを示唆して興味深い結果である。(学位論文4、講演4)

Ag(110)表面に酸素を吸着させると、Oの吸着量の増加に従い、 $p(n \times 1)$ ($n=5-2$)表面が酸素吸着量に応じて生成される。Ni(110)-Oと同様に、(001)方向のAg-O鎖の形成がSTMで観察されている。Ag-O鎖間の相互作用の鎖間距離依存性をARUPSで明らかにする実験を始めた。清浄なAg(110)表面は (1×1) 表面構造であるが、一方清浄なPt(110)表面は再構成した (1×2) 表面構造である。表面エネルギー計算から、両者の差は非常にわずかであることが示され、吸着エネルギーのゲインによっては (1×2) 表面構造となる可能性が示唆されている。我々は、酸素吸着により $p(2 \times 1)$ と $p(1 \times 2)$ の両方の表面を吸着時の表面温度を変えることにより生成することができることを見いだした。興味深いことは、 $p(1 \times 2)$ 表面ではAg-O鎖の方向が(001)ではなく、それと90度の(110)であることである。このことはARUPSで確認した。

そのほか、高濃度近藤物質 C_6B_6 の電子状態について、単結晶を用いた光電子分光法による研究を高エネルギー研究所放射光施設で行った。高分解能測定を行い、スピン軌道相互作用で分裂した状態に4f電子が励起された状態を観測することができた。(110)表面準位を観測し、4f成分を含むことを明らかにした。(学位論文5、講演12)

【2】STMによる金属、半導体表面の研究 (東山、福谷)

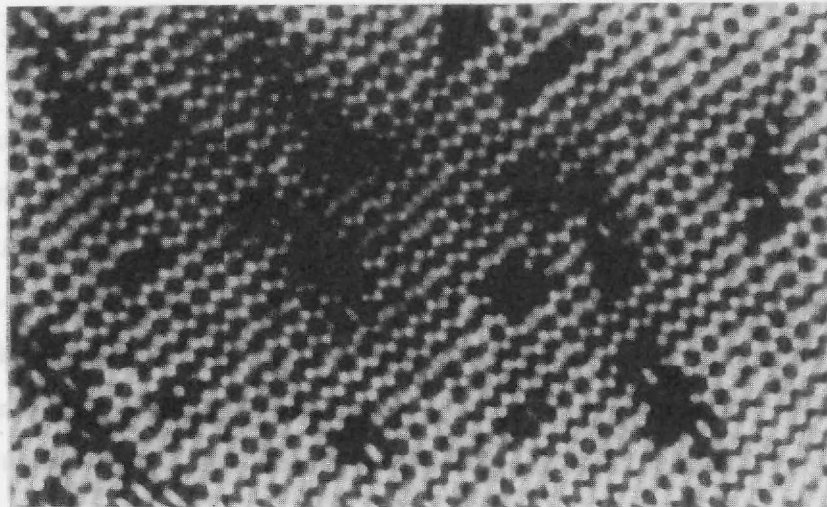
Pd(110)- (1×1) 清浄表面に C_s を吸着させると、 (1×2) 再構成構造となる。 (1×1) 清浄表面、 (1×2) - C_s 表面の鮮明なSTM原子像を得ることに初めて成功した。 (1×2) - C_s 表面は(110)方向のPd原子列が1列おきに消失した表面構造であることが明らかにされた。Pd(110)表面に酸素を

吸着させると (1×2) 構造となり、 (110) 方向の $\text{Pd}-\text{O}$ ジグザグ鎖が生成されることを既に明らかにしている。 (1×2) Cs の初期吸着過程の STM 観察から、 O および Cs 吸着による (1×2) 再構成のメカニズムは吸着エネルギーのゲインであると結論した。(学位論文 1、講演 5、11)

$\text{Ge}/\text{Si}(001)$ ヘテロ・エピタキシャル成長過程の STM 観察を行った。高温吸着 ($\geq 300^\circ\text{C}$) では、表面構造は (2×1) 対称ダイマーから $c(2 \times 4) + p(2 \times 2)$ 非対称ダイマーへ変化することを明らかにした(図参照)。成長は Ge 1 原子層までは完全に 2 次元的である。既に報告されているオージェ電子回折法の結果を考慮すると、これは Ge と Si が置換していることを示している。室温初期吸着では Ge は不均質に成長することを初めて見いだした。 Ge の増加とともに成長様式が不均質鎖状から均質島状へ変化することが判明した。(学位論文 2)

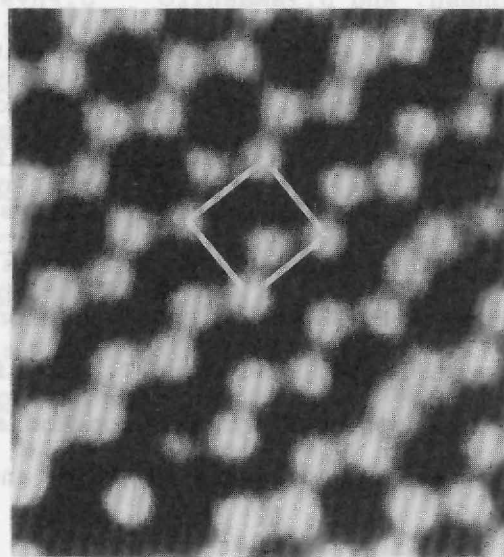
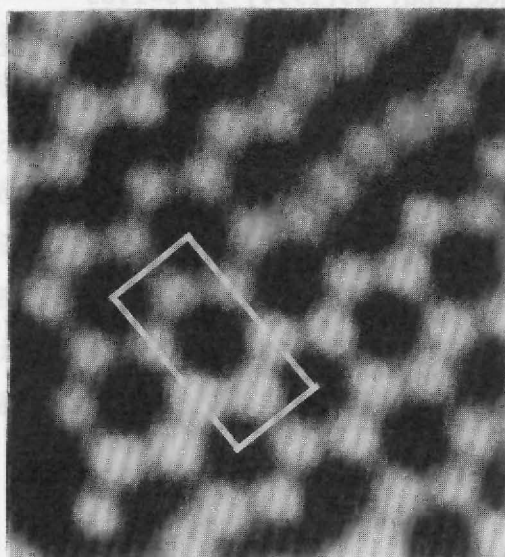
Large-scale STM image of annealed $\text{Ge}/\text{Si}(001)$

$\Theta = 0.33\Theta_s$, $250\text{Å} \times 150\text{Å}$, -1.6V , 0.1nA



$c(4 \times 2)$ structure

$p(2 \times 2)$ structure



【3】 スピン・角度分解光電子分光および内殻吸収磁気円二色性分光による磁性金属、多層膜、合金、の研究

内殻吸収端のエネルギーは原子に特有であり、磁気円二色性分光法を組み合わせることにより、磁性金属、多層膜、合金の電子状態、磁性に対する軌道、スピン角運動量の寄与などを知らることができる。高エネルギー物理学研究所放射光施設で、局在磁性から過渡磁性まで多彩な性質を示す遷移金属カルコゲナイド (CoS_2 , FeS_2 など) の Co , Fe-L , M 内殻吸収磁気円二色性分光による研究を行った。この手法を、巨大磁気抵抗効果を示す磁性薄膜の研究にも適用した。(講演 2、6、7、9)

東大物性研との共同研究としてスピン・角度分解光電子分光法による磁性研究が本年度も行われた。特に Ni , Fe 単結晶表面に O , S を吸着させた系の表面磁性研究を行った。(論文 1、2、5、6、7、10、11、講演 3、10)

その他、アルカリハライド励起子の磁気円二色性スペクトルの測定、解析を行い、応力効果の研究でえられている結論を支持する結果を得た。(学位論文 4、講演 1)

<論文>

- 1) Fluctuating Local Magnetic Moments in Ferromagnetic Ni Observed by the Spin-resolved Resonant Photoemission: A.Kakizaki, J.Fujii, K.Shimada, A.Kamata, K.Ono, K-ho Park, T.Kinoshita, T.Ishii and H.Fukutani
Technical Report of ISSP Ser.A, No.2817 (1994) 1-14
- 2) Fluctuating Local Magnetic Moments in Ferromagnetic Ni Observed by the Spin-Resolved Photoemission: A.Kakizaki, J.Fujii, K.Shimada, A.Kamata, K.Ono, K.-H.Park, T.Kinoshita, T.Ishii, and H.Fukutani Phys.Rev.Letters 72(1994) 2781-2784
- 3) Anisotropic Optical Spectra of YAlO_3 (YAP) Single Crystals in the Vacuum Ultraviolet Region; Spectra of Reflectivity: T.Tomiki, Y.Ganaha, T.Shikenbaru, T.Futemma, M.Yuri, Y.Aiura, H.Fukutani, H.Kato, T.Miyahara, A.Yonesu, and J.Tamashiro J.Phys.Soc.Jpn. 63(1994) 1976-1985
- 4) Anisotropic Optical Spectra of YAlO_3 (YAP) Single Crystals in the Vacuum Ultraviolet Region; Spectra of Optical Constants: T.Tomiki, Y.Ganaha, T.Shikenbaru, T.Futemma, M.Yuri, Y.Aiura, H.Fukutani, H.Kato, T.Miyahara, A.Yonesu, and J.Tamashiro J.Phys.Soc.Jpn. 63(1994) 2269-2289
- 5) Fluctuating Local Magnetic Moments in Ferromagnetic Ni Observed by Spin-Resolved Resonant Photoemission: A.Kakizaki, J.Fujii, K.Shimada, A.Kamata, K.Ono, K.-H.Park T.Kinoshita, T.Ishii and H.Fukutani
Activity Report of Synchrotron Radiation Lab.(ISSP)1993, 78-79
- 6) Temperature Dependence of Smoke and Spin-Resolved Photoemission of

- Ni(110):K.Ono, J.Fujii, A.Kakizaki, T.Kinoshita, T.Ishii, K.Tanaka,
K.Shimada and H.Fukutani
Activity Report of Synchrotron Radiation Lab.(ISSP) 1993, 80-81
- 7) Temperature dependence of the spin- and angle-resolved valence band photoemission spectra of ferromagnetic Ni(110): J.Fujii, A.Kakizaki, K.Shimada, A.Kamata, K.Ono, K.H.-Park, T.Kinoshita, T.Ishii and H.Fukutani
Activity Report of Synchrotron Radiation Lab.(ISSP)1993, 82-83
- 8) Absorption and Photoemission Studies of Au-55 Metal Cluster :
H.Miyauchi, K.Taketomi, A.Egami, S.Hosoi and H.Fukutani
Proc.Int.Conf.Optical Properties of Nanostructures, Sendai,1994
Jpn.J.Appl.Phys.34(1995) Suppl.34-1, 19-21
- 9) Optical Spectra of $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) in the Y^{3+} 4p Core Excitation Region:
M.Yuri, H.Miyauchi, A.Egami, S.Hosoi, H.Kato and H.Fukutani
J.Phys.Soc.Jpn.63(1994) 4638-4642
- 10) Temperature dependence of the spin- and angle-resolved valence band photoemission spectra of ferromagnetic Ni(110) J.Fujii, A.Kakizaki, K.Shimada, A.Kamata, K.Ono, K.H.-Park, T.Kinoshita, T.Ishii and H.Fukutani
J.Mag.and Mag.Mat.140-14 (1995) 97-98
- 11) Spin-resolved resonant photoemission of Ni(110):
A.Kakizaki, J.Fujii, K.Shumada, A.Kamata, K.Ono, K.-H.Park, T.Kinoshita, T.Ishii and H.Fukutani: J.Mag.and Mag.Mat. 140-144(1995) 34-36

<学位論文>

1. 江上明宏; 走査トンネル顕微鏡によるPd (110) 清浄表面およびCs吸着表面の研究
筑波大学大学院博士過程 物理学研究科修士論文 1995年2月
2. 細井真也; 走査トンネル顕微鏡によるGe/Si (100) ヘテロエピタキシャル成長過程の観察
筑波大学大学院博士過程 物理学研究科修士論文 1995年2月
3. 鈴木一司; 角度分解光電子分光法による酸素吸着Ni (110) 表面の研究
筑波大学大学院博士過程 物理学研究科修士論文 1995年2月
4. 川辺博之; アルカリハライド励起子の磁気円二色性
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
5. 原沢あゆみ; 光電子分光法によるRBe (R=La, Ce) 単結晶の電子状態の研究
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

<講演>

1. 川辺博之、小出常晴、設楽哲夫、宮内洋司、中島伸夫、福谷博仁、飯尾勝矩；アルカリハライド
励起子の磁気円二色性Ⅰ 日本放射光学会 (1994/5/12)
2. 宮内洋司、小出常晴、設楽哲夫、山口克彦、藤森淳、中島伸夫、川辺博之、飯尾勝矩、福谷博仁；
C o S₂のC o M₂₃吸収端磁気円二色性 日本物理学会 (1994/9/3)
3. 小野寛太、島田賢也、藤井純、仙洞田剛士、斉藤佑司、木下豊彦、柿崎明人、石井武比古、松本
佑司、竹広直樹、福谷博仁、田中慶一；c (2 x 2) S / F e (100) 表面のスピン・角度分解光
電子分光Ni 単結晶温度依存スピン分解光電子分光 日本物理学会 (1994/9/2)
4. 鈴木一司、郡司善夫、東山和幸、福谷博仁；Ni (110) 酸素吸着表面の角度分解光電子分光
日本物理学会 (1994/9/2)
5. 江上明宏、東山和幸、八木一寿、福谷博仁；Pd (110) の常温STM：清浄 (1 x 1)、C o
吸着 (1 x 2) 表面 日本物理学会 (1994/9/4)
6. 宮内洋司、小出常晴、設楽哲夫、山口克彦、藤森淳、中島伸夫、川辺博之、飯尾勝矩、福谷博仁；
C o S₂のC o M₂₃吸収端磁気円二色性 日本放射光学会 (1995/1/11)
7. 宮内洋司、小出常晴、設楽哲夫、山口克彦、藤森淳、中島伸夫、川辺博之、飯尾勝矩、宮台朝直、
福谷博仁；C o S₂のC o L₂₃吸収端磁気円二色性 日本物理学会 (1995/3/29)
8. 中島伸夫、小出常晴、設楽哲夫、川辺博之、宮内洋司、福谷博仁、藤森淳、飯尾勝矩、片山利一、
鈴木義茂；C o / P t 多層膜の内殻吸収端磁気円二色性Ⅰ 日本物理学会 (1995/3/29)
9. 山口克彦、藤森淳、小出常晴、設楽哲夫、福谷博仁、三須明、笠谷光男、糟谷忠雄；内殻吸収ス
ベクトルの線二色性および磁気円二色性から見たC o R h 3 B 2 の電子状態 日本物理学会 (1995
/3/29)
10. 小野寛太、仙洞田剛士、島田賢也、藤井純、柿崎明人、福谷博仁、石井武比古、田中慶一；
Ni (110) - O 吸着系の電子状態と磁性 日本物理学会 (1995/3/31)
11. 東山和幸、江上明宏、福谷博仁；Pd (110) の常温STM I : t i p によるPd原始の解
離 日本物理学会 (1995/3/28)
12. 原沢あゆみ、福谷博仁、柿崎明人、石井武比古、山田みつき、園井暁；R B₆ (110) (R=L a,
C e) 単結晶の光電子分光 日本物理学会 (1995/3/30)

【4】 磁気共鳴による物性研究

(1) ラマン過程による核スピン緩和 (論文1、講演1、2)

AlBr₃ の ⁸¹Br 核 について核四重極共鳴 (NQR) の緩和時間 T₁の温度依存性を調べ、ラマン過程による緩和の理論を使って解析し、デバイ温度 θ_Dと結合の共有性 λ を決定した (図 1、表 1)。共有性は共鳴周波数からも独立に決定することができ、表中 f で表されている。今まで調べられた化合物と比較すると AlBr₃ においては λ と f の一致が良くない。デバイ温度が低い場合、デバイ・モデルと実際のフォノン・スペクトルとの違いが強調されるためと考えられる。AlBr₃ の ²⁷Al 核の NMR の T₁ に続いて、SbCl₃ の ¹²¹Sb 核の NQR の T₁ についても温度依存性を調べ (図 2) 解析を行っているが、これらの核は ^{35,37}Cl 核や ^{79,81}Br 核と異なりスピンの 3/2 より大きいので緩和が複数の T₁ に支配される上、複数の原子と結合しているので扱いは非常に面倒である。

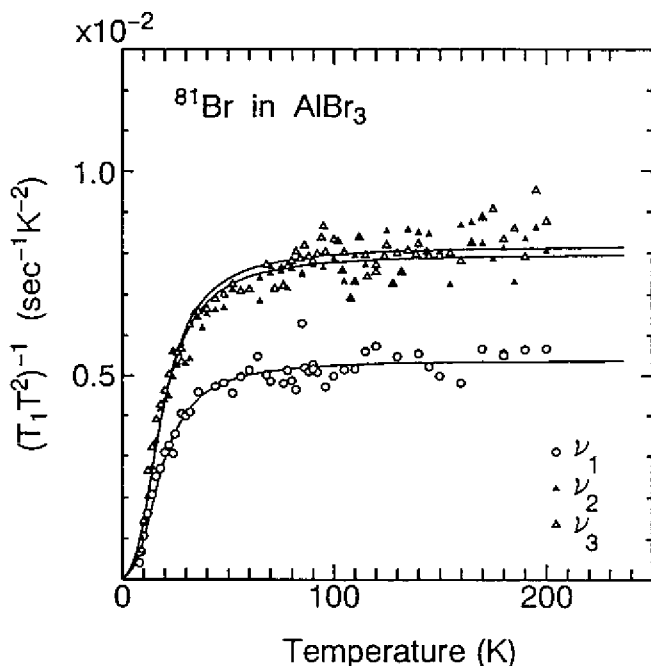


図 1

Compound	Site	λ	f	λ/f
AlBr ₃	Br(1)	0.022	0.256	0.086
	Br(2)	0.070	0.303	0.231 (θ _D = 67.6 K)
	Br(3)	0.072	0.306	0.235
SbCl ₃	Cl(I)	0.284	0.387	0.734 (θ _D = 140.6 K)
	Cl(II)	0.260	0.355	0.732
NbCl ₃	Cl(br)	0.039	0.245	0.159
	Cl(eq)	0.096	0.133	0.722 (θ _D = 146 K)
	Cl(ax)	0.107	0.132	0.811
NbBr ₃	Br(br)	0.025	0.283	0.088
	Br(eq)	0.075	0.153	0.490 (θ _D = 94 K)
	Br(ax)	0.075	0.152	0.493

表 1

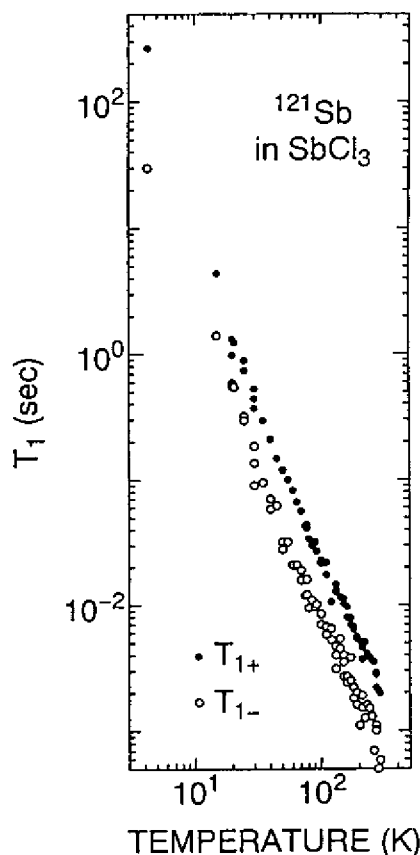


図 2

(2) グラファイト層間化合物 (GIC) の NMR

AlBr₃-GIC を新たに合成し、²⁷Al 核の NMR 線幅や緩和時間の試料依存性を調べ、2つの相が共存することを明らかにした。

(3) アルカリ金属フラーレン超伝導の NMR による研究

Rb₃C₆₀ を合成し ¹³C と ⁸⁷Rb の NMR 信号の観測に成功した。

(4) 遷移金属ハライドにおける電場勾配 (論文2)

遷移金属化合物には金属原子を中心とする八面体構造をもつものが多い。筆者はかつてこれらにおける π 結合に関する d_e 軌道間の競合を考慮した電場勾配 (EFG) の理論を提出した。それによれば八面体の3種類の位置 axial、equatorial、bridging における π 結合の強さは $\pi_{eq} > \pi_{ax} \gg \pi_{br} \sim 0$ で、対応して NQR の結合定数 e^2Qq の温度係数も同じ順に並び、原子間距離は $d_{eq} < d_{ax} \ll d_{br}$ である。この結果は既にくつかのグループによって NQR スペクトルの帰属に使われているが、EFG の非対称パラメータ η についても η_{ax} は 0 であるのに対し η_{eq} は大きいことを主張した。 η は通常 Zeeman 効果から求められるが、この種の化合物はそれに必要な結晶が得にくい。しかし ¹²⁷I 核だけはスピンの 5/2 で NQR が 2 本観測されるので、共鳴周波数の測定だけから η を e^2Qq と分離して決定できる。ヨウ化物の NQR は最近漸くソ連のグループによって報告された。その結果から表 2 のように筆者の主張が正しいことが証明された。定量的にも理論とよく一致する。X 線解析でも両化合物とも $d_{eq} < d_{ax} \ll d_{br}$ の関係が満されている。

Compound	e^2Qq (MHz)	$d(e^2Qq)/dT$ (kHz/K)	η	σ	π
NbI ₅	345.4	89.2	.863	.415	.405
	367.8	61.1	.778		
	364.0	42.0	.148	.421	.399
	437.4	14.9	.057		
	721.7	-71.0	.279		
TaI ₅	398.9	83.1	.689	.418	.362
	471.5	39.5	.059	.441	.339
	733.9	-41.0	.341	.763	.017

表 2

論文

1. N.Okubo and Y.Abe: ³⁵Cl Nuclear Quadrupole Relaxation in Antimony Trichloride, Z. Naturforsch. 49a, 680 (1994).
2. N.Okubo: The Electric Field Gradient at Iodine Nuclei in Niobium and Tantalum Pentaiodides, J. Phys. Soc. Japan 63, 3909 (1994).

講演

1. 大久保宜昭、阿部聖仁: SbCl₃ の NQR におけるラマン過程 II. (日本物理学会、1994 年秋)。
2. 五十嵐睦夫、大久保宜昭、吉崎亮造: AlBr₃ の ⁸¹Br NQR におけるラマン過程、(日本物理学会、1995 年春)。