

氏 名 (本 籍)	ない	とう	けん	ぞう	(山梨県)
	内	藤	研	象	
学 位 の 種 類	工	学	博	士	
学 位 記 番 号	博	甲	第	373	号
学 位 授 与 年 月 日	昭	和	61	年	3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当				
審 査 研 究 科	工学研究科				
学 位 論 文 題 目	シンクロトロン放射による化合物磁性体の電子状態の研究				
主 査	筑波大学教授	理学博士	小 松 原	武 美	
副 査	筑波大学教授	理学博士	岡 崎	誠	
副 査	筑波大学教授	理学博士	新 井	敏 弘	
副 査	筑波大学助教授	工学博士	小 間	篤	

論 文 の 要 旨

光電子分光法は、光電効果によって物質外に放出された光電子のエネルギースペクトルを観測し、物質の電子状態を研究する方法である。その励起光源としては、波長の連続性、強度が強い等の優れた特徴をもつシンクロトロン放射が現在最も有力である。特に共鳴型光電子放出は、共鳴時と非共鳴時の差分スペクトルの解析により、磁性を担う電子等の局在性が強い電子の状態密度に関する詳細な知見が得られるため、現在その測定手法を用いた研究が盛んに行われている。本論文は、シンクロトロン放射を励起源とする光電子分光の測定法や解析法を整備し、共鳴型光電子放出により遷移金属や希土類金属の代表的な化合物磁性体の電子状態を明らかにすることを試みたものである。

第 1 章は序論であり、まず、本論文の実験的研究法である光電子分光法や共鳴型光電子放出の基本原理を概説し、共鳴型光電子放出の研究が磁性を担う電子の電子状態の解明に有力であることを示している。また、本論文で電子状態を解明しようとする化合物磁性体である MnP 、 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 及び $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ の物性を概観し、本論文の研究目的を述べている。

第 2 章では、シンクロトロン放射を励起源とする光電子分光の実験法について述べ、本論文の研究で利用した東京大学物性研究所の軌道放射物性研究施設 (ISSP-SOR) と高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設 (PF) のビームラインを用いた測定装置等について概説している。磁性体の電子状態を解明するには、差分スペクトルを解析する必要がある。著者は、共鳴型光電子放出による光電子スペクトルを詳細に観測するための定偏角分光器と光電子分光装置を PF のビームラインに

組立て、それらの調整や性能評価を行った結果と超高真空中における試料の清浄表面の実現法等について詳細に述べている。 MnP や $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ の光電子スペクトルはISSP-SORの、また、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ はPFの測定装置を用いて測定された。電子状態を解明するには、励起エネルギー依存性等の測定された光電子スペクトルを比較検討するために、相対強度に校正する必要がある。著者は可能な校正法を検討し、各種の実験結果の校正法について述べている。

第3章では実験結果について述べている。 MnP の光電子スペクトルの価電子帯構造にはA～Dと名づけられた4つの構造があり、バンド計算との対応から、AはPの3sバンド、BはPの3pとMnの3d電子の結合性バンド、CとDはMnの3dバンドと同定された。スペクトルの励起エネルギー依存性（励起スペクトル）から、各構造の強度は、Mnの3p内殻電子の励起エネルギーのしきい値付近で、共鳴型光電子放出によると解釈される急激な変化を示す。また、励起エネルギーの増大につれ、高結合エネルギー側に移動するオージェ電子による構造が詳細に観測されている。非晶質の $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ では、結合エネルギーが1.2～1.8eVにピークをもつ大きな構造（主バンド）と4～10eVに弱い構造（HBE）があり、それらの構造は共鳴型光電子放出により増大する。更に、励起エネルギーの増大につれ高結合エネルギー側に移動するオージェ電子による2つの構造も観測されている。 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ では、オージェ電子による構造の変化は価電子帯には観測されないが、共鳴型光電子放出によって励起エネルギーが122eV付近で増大した価電子帯の構造はCeの濃度xと共に変化する興味ある結果を得ている。

第4章では実験結果に対する考察を、また、第5章には結論を述べている。遷移金属原子を含む磁性体の共鳴型光電子放出には、 $\text{M}_{2,3}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}\text{super-Coster-Kronig}$ 過程のオージェ電子による構造（sCKバンド）が価電子帯に重なって現われることが多い。そのため、共鳴型光電子放出のスペクトルを精密に観測し、その差分スペクトルを解析しても、電子状態の解明は困難な場合がある。著者はsCKバンドの励起スペクトルを仮定することにより、共鳴型光電子放出で得られる差分スペクトルに対するsCKバンドの最大寄与を抽出する解析法を提唱している。 MnP では、sCKバンドの励起スペクトルは、1. Mnの3p内殻電子の励起エネルギーのしきい値の47eV付近で零になる。2. 励起エネルギーに対し対称的に変化する、と仮定することにより、共鳴型光電子放出による差分スペクトルを詳細に解析することに成功している。その結果、価電子帯を形成するPの3s電子と3p電子の強度変化の大部分はsCKバンドの重なりで説明できること、及びPの3s電子及び3p電子とMnの3d電子が混成することを明らかにした。非晶質の $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ の光電子スペクトルの価電子帯構造に現われた構造については、 MnP と同様な解析を行った結果、主バンドはFe及びNiの3d電子に由来するが、両者の平均では説明できない独立した2つのバンドから構成され、共鳴時付近のHBEの強度増大の大部分がsCKバンドの重なりによる、と解析している。 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ では、価電子帯にはオージェ電子による構造の変化は観測されないため、励起エネルギーが122eV付近に現われる価電子帯構造の強度増大は、Ceの4dから4f準位への励起による共鳴型光電子放出であり、差分スペクトルからCeの4f電子の状態密度の形状を直接知ることができた。価電子帯構造の差分スペクトルはフェルミ端、結合エネルギーが2eV及び約5.4eVに、夫々 γ 、 β 、 α と名付けられる特徴的な構造を示す。構造 γ がフェ

ルミ端に存在することは近藤効果の起因となる f 電子と伝導電子の混成が存在することを裏付ける興味ある結果である。構造 β の形状を仮想束縛準位の状態密度曲線であるローレンツ型の共鳴曲線で表わせるとし、それを測定装置の全エネルギー分解幅を考慮した詳細な解析を行い、観測された構造 β の共鳴曲線の半値幅を求めた。その結果、Ce濃度の減少に伴い半値幅は狭くなり、Ceの4f電子と価電子との混成が弱くなり、高濃度と希薄系の近藤状態の起因に関する重要な知見が得られている。

審 査 の 要 旨

遷移金属や希土類金属の磁性体の電子状態を解明するため、シンクロトロン放射を励起源とする光電子分光の測定法や解析法を検討し、共鳴型光電子放出の観測による差分スペクトルの解析が磁性を担う電子の状態密度の解明に極めて有力であることを示したこと、遷移金属原子を含む物質の光電子スペクトルに現われるオージェ電子による構造を解析し、それを除去することにより、定量的に考察できる部分状態密度が得られる可能性を与えたこと、Ce化合物に現われる近藤効果に関しては、近藤効果の起因となるCeの f 電子と伝導電子の混成がCe濃度と共に減少することを裏付ける興味ある結果を得ていること、これらの点でこの論文は高く評価できる。

エネルギー分解幅の限界が 0.3~0.5eVである光電子分光を室温付近で研究している現状を考慮すると、磁性電子に対して、バンド計算の結果と密接に対応した考察ができる精度の状態密度が観測できる可能性は今後の問題として残るが、著者の得た結果は光電子分光の研究分野や物質の電子状態の解明に重要な寄与を与えるものと評価できる。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。