

## Ⅵ-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金属、半導体表面の研究（福谷、東山）

PdはCOの酸化触媒金属として知られている。酸素分子はPd(110)表面に解離吸着し、Oの吸着量が0.5MLで、c(2x4)表面超格子構造となる。c(2x4)表面の表面電子状態、表面原子構造を角度分解光電子分光法(ARUPS)で調べた。OとPdの原子間相互作用により生ずる結合状態、反結合状態が表面ブリルアン域の中心で束縛エネルギー5eV、3eVに観測され、それぞれ約1eVの分散を示した。0.5MLのO吸着量でc(2x4)構造となる種々の構造モデルについてLCAOバンド計算を行い、図1に示す構造モデル(左図)が、実験結果(右図の黒丸)をよく再現することを見出した。PdとOは(110)方向にジグザグ鎖を形成し、隣り合う鎖は逆位相に配列してc(2x4)構造となっている。現在、STM(走査トンネル顕微鏡)による研究をおこなっているが、RhにOを吸着させたc(2x4)表面では、ジグザグ鎖の存在が他の研究グループで確認されている。(論文 9)

Cu、Niの(110)表面にOを吸着させると、p(2x1)、p(3x1)表面超格子構造となる。STMによる研究から、(001)方向にCu/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。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、十分に下地のCu、Ni層の効果を取りいれたLCAO計算で最適化することにより、Cu-O、Ni-Oの原子間相互作用を定量的に決定した。

Niでは、Oの吸着量の増加に従い、p(2x1)(1/2ML)、p(3x1)(2/3ML)と変化するが、p(3x1)では、p(2x1)には働かないO-O相互作用の影響で、表面状態が不安定となることが示された。(学位論文 2、3)

Si(111)表面にホウ素Bを吸着させると、Al、Gaと同様に $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造となる。ARUPS測定により、フェルミ順位下1~1.7eVに2つの表面状態を見出した。この状態のエネルギー分散は、Bが表面第2層のSiに置換したB-S5モデルから予測されるものとよく一致することを、明らかにした。(論文 10)

### 【2】STMによる金属、半導体表面の研究（東山）

Ge(111)清浄表面は、室温で安定なc(2x8)再配列構造を示す。この構造は、0.4~0.5MLのSnの吸着によって(7x7)再配列構造へ相変化する。c(2x8)、(7x7)構造は、GeあるいはSn adatomを基本単位とするadatom model、DAS modelでそれぞれ記述される。STMを用いて、adatomに固有な構造的、電子的非対称性を明らかにした。c(2x8)構造では、adatomが対称なc(2x8)-S構造(図2-a)と

非対称な  $c(2 \times 8)$ -A構造 (図2-b) が、異なるドメインに共存しりことを初めて見出した (論文11)。(7x7)構造では、corner adatom (図3のc) と inner adatom (図3のi) の間に著しい非対称性が存在することをSTMで示した。これは、Sn原子が選択的に inner adatom サイトに置換してDAS構造を安定化させていることを示唆している。

1992年度の終わりに、大学院最先端設備として、超高真空STMが導入された。1993年度は、装置の立ち上げ、グラファイト(HOPG)、Si(111)-7x7を用いた性能チェックを行った後、Si(111)表面にAuを1.5~3ML吸着させた(6x6)-Au表面の構造について研究した。これまで、この(6x6)表面は、安定な(6x6)単位胞が規則的に配列することによって生じていると信じられてきた。詳細なSTM観察の結果、(6x6)構造は長距離秩序を広範囲に保持しながら、短距離秩序が10Åのオーダーで揺らいでいる特異な表面であることが判明した。特に、三種類の不等価な(6x6)副格子の強い相関を見出した。この相関関係は、三角格子格子気体イジング模型(三角格子イジング反強磁性体と等価)によって定性的に説明できることを示した(講演7、8)。

Pd(110)-(1x1)清浄表面にCsを吸着させると、(1x2)再構成構造となる。我々は、(1x1)清浄表面、(1x2)-Cs表面の鮮明なSTM原子像を得ることに初めて成功した。(1x2)表面は(110)方向にPd原子列が消失したmissing-rowモデルで記述されることが見いだされた。さらに、Csの初期吸着過程の観察から、CsからPdへの電荷移動により、(1x2)再構成が促進されることが明らかになった。

### [3] スピン分解光電子分光法による金属磁性の研究 (福谷)

Fe、Ni、Coなどの遷移磁性体の基底状態は、交換場を平均場近似で扱ったストーナ理論で説明されてきたが、理論から予測されるキュリー温度が実測値の数倍、中性子散乱で示されたキュリー温度以上でも存在する磁気モーメントを説明できないなどの問題点がある。高エネルギー研究所放射光施設のスピ分解光電子分光装置を用いて、Niのスピ分解光電子スペクトルを、k空間のX点およびK点で、温度 $T/T_c$ を0.5~1.05で変化させて測定した。同様に、Ni 6eVサテライトの3p-3d共鳴光電子の励起光依存性を測定した。6eVサテライトのスピ偏極度の励起光依存性のスペクトルは温度によって変化せず、低温での基底状態とおなじ電子構造をもつ微小領域が高温でも存在し、各領域が温度上昇とともに揺らぐスピ揺らぎモデルを支持する結果を得た。

X点およびK点での3d価電子帯のスピ分解光電子スペクトルも、光電子放出で生成される3d正孔の速度がスピ揺らぎと比較して速い(K点)、遅い(X点)場合に対応して、スピ揺らぎモデルでよく説明できることを示した。(論文5、8、13、14、学位論文1)

图 1

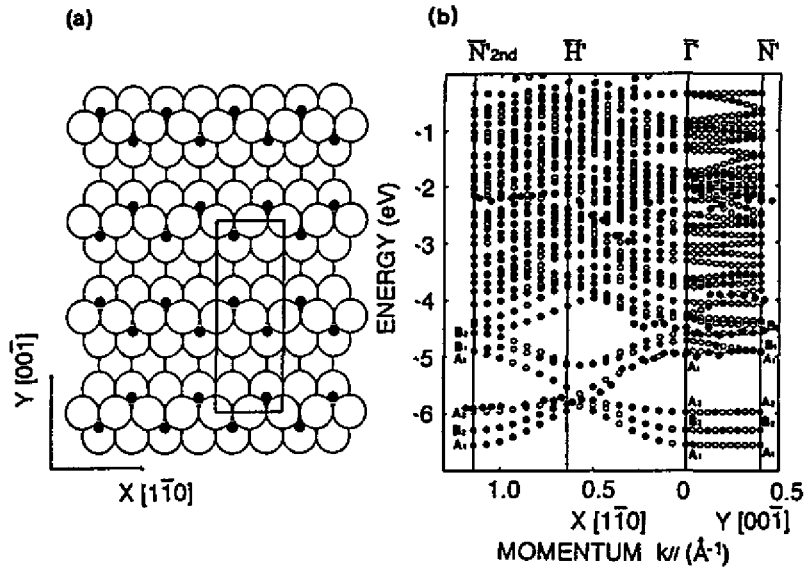


Fig. 7. (a) Top view of the geometrical arrangement for the zig-zag added row forming  $c(2 \times 4)$  structure on original Pd(110) surface. (b) The plots of calculated energy levels along symmetry directions.

图 2

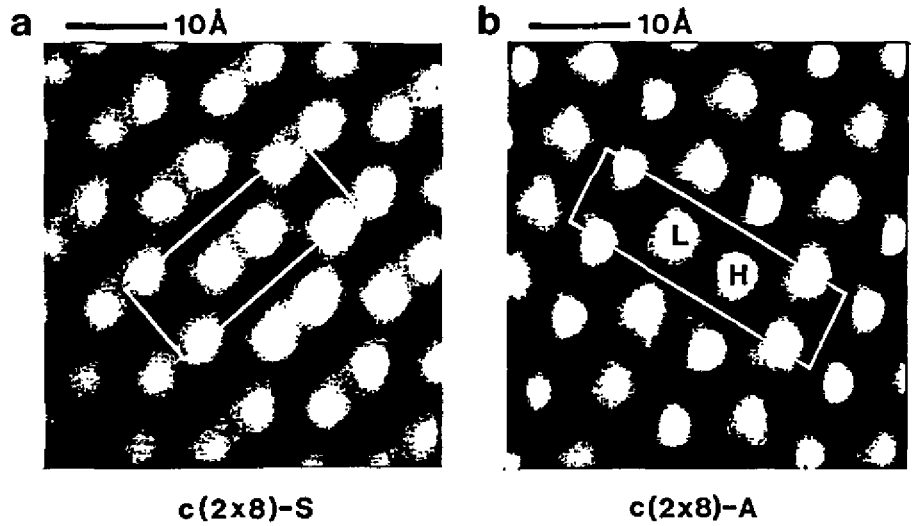
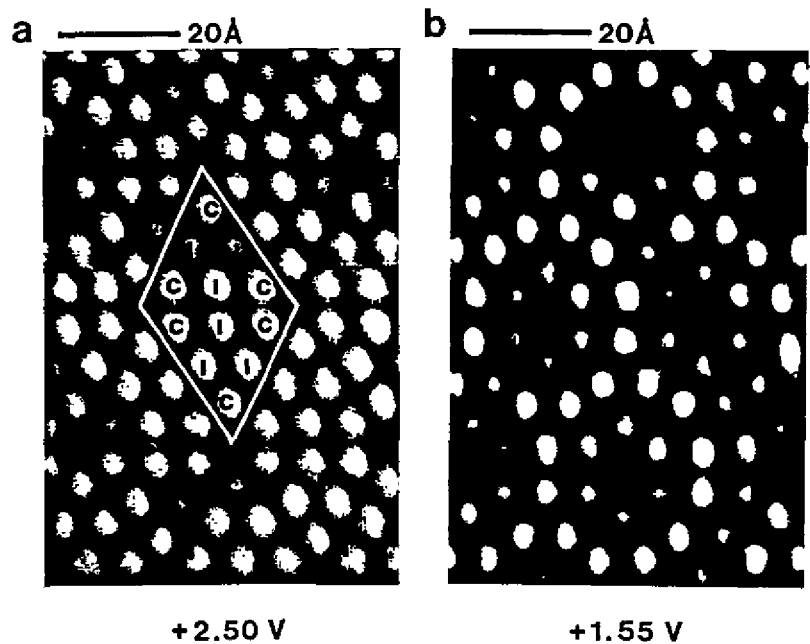


图 3



【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

イオン結晶の NMR における緩和機構として、僅かにエネルギーの異なる 2 つのフォノンの吸収と放出を伴うラマン過程が提唱されたが、共有性を考慮した Yosida-Moriya の理論でも観測された値を説明できず、結局三つのフォノンが関与する非調和的ラマン過程が支配的と考えられてきた。NQR においても高温でラマン過程の特徴である  $T^2$  に比例する温度依存性をもつ緩和がよく現れるが、定量的に扱われたことはなかった。我々は遷移金属ハライドにおいてハロゲン核の NQR の緩和が Yosida-Moriya 理論でよく説明できることを見出したが、その普遍性を確かめるため、より単純な物質でスピン-格子緩和時間  $T_1$  を調べた。SbCl<sub>3</sub> の Cl 原子には 2 つのサイトがあるが、両者の <sup>35</sup>Cl NQR の  $T_1$  の温度依存性に、デバイ温度と結合の共有性  $\lambda$  をパラメータとして、Yosida-Moriya 理論をあてはめたところ、図 1 と表のような結果が得られた。 $\lambda$  の値は、共鳴周波数から独立に高い精度で得られる共有性の値  $f$  と非常に良く一致する。<sup>121</sup>Sb 核についても同様な結果が得られつつあるので、一般に共有性の強い化合物においては、二つのフォノンが関与するラマン過程で緩和が支配され、その寄与は Yosida-Moriya 理論で正しく見積ることができると考えられる。多くの原子核は四重極能率をもち、その緩和現象には背景として必ずラマン過程が存在するから、この成果は磁気共鳴による物性研究に役立つ。(論文投稿中)。

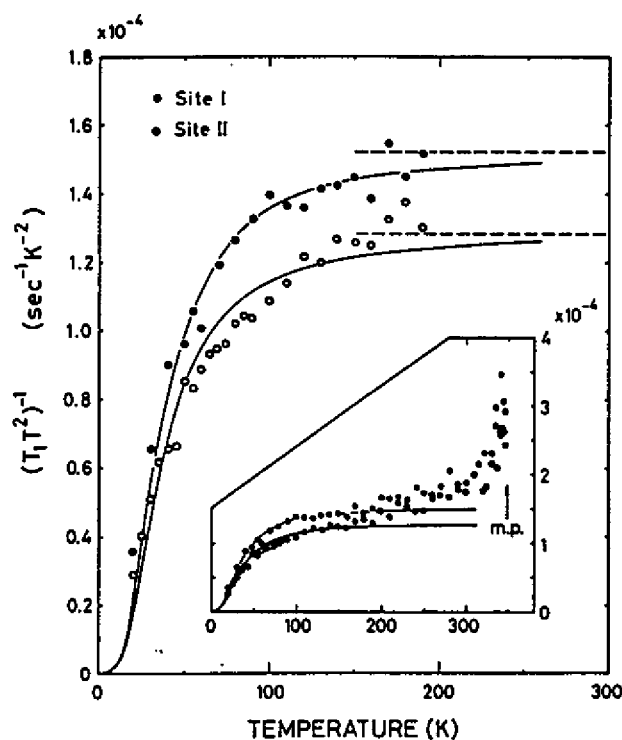


Fig. 1

Table Debye temperature  $\theta_D$  and scaling time  $\tau$ .

Site	$\theta_D$ (K)	$\tau$ (sec)
I	141.2	0.1616
II		0.1992

Table Two measures of covalency,  $\lambda$  and  $f$ .

Compound	Site	$\lambda$	$f$
SbCl <sub>3</sub>	I	0.390	0.387
	II	0.356	0.355
NbCl <sub>5</sub>	ax	0.145	0.133

(2) アクセプター型グラファイト層間化合物 (GIC) の NMR による研究 (講演 9)

低次元系の一つにグラファイト層間化合物 (GIC) があるが、とくにアクセプター型の GIC 内でのインターカラントの振舞を知るために、 $\text{AlBr}_3$ -GIC を合成し、NMR による研究を行っている。GIC においては  $^{27}\text{Al}$  の共鳴線の幅は狭くなり、インターカレーションによる EFG の激変を裏づける。スピンスピン緩和時間  $T_2$  は長くなり、 $\text{AlBr}_3$  が確かにグラファイト層内に入り、自然存在比 99 % で磁気能率を持たない  $^{12}\text{C}$  核によって  $^{27}\text{Al}$  核間の双極子-双極子相互作用が希釈されたことを示している。スピンスピン緩和時間  $T_1$  も pristine に比べ数分の一になることを既に見出しているが、図 2 に 7 T で新たに得られた  $T_1$  の温度依存性を示す。pristine では、高温で 図中直線で示された  $T^{-2}$  の温度依存性に近づくことから、ラマン過程を通しての四重極相互作用が支配的と考えられるが、GIC では明らかにこの依存性から外れる。後者について  $\log T_1$  vs.  $1/T$  のプロットをすると、50 K 以下で 0.15 J/mol、50 K から 200 K の間で 1.17 kJ/mol に対応する傾きの直線となるので、GIC では非常に低いポテンシャル・バリアを越えてのインターカラントの運動による磁氣的相互作用のゆらぎが支配的と考えられる。一方、 $^{13}\text{C}$  の NMR スペクトルはインターカレーションによる複数サイトの形成を示している。(図 3 参照)。インターカレーションによるグラファイトの重量増加から、この試料は主としてステージ 1 の  $\text{C}_6\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_2$  から成ると考えられる。

$\text{AlBr}_3$  は pristine では dimer として存在することが知られているが、以上の結果から、GIC においては、グラファイト層からの電荷移動を受けて  $\text{AlBr}_4^-$  となり、対称性が良くなるとともに可動性も大きくなっていると考えられる。 $\text{SbCl}_5$ -GIC においても  $\text{SbCl}_6^-$  と  $\text{SbCl}_3$  への disproportionation が X 線解析から報告されているが、 $\text{BF}_3$ -GIC においては  $^{11}\text{B}$ -NMR の線幅の減少からインターカラントは  $\text{BF}_4^-$  として存在することが報告されている。

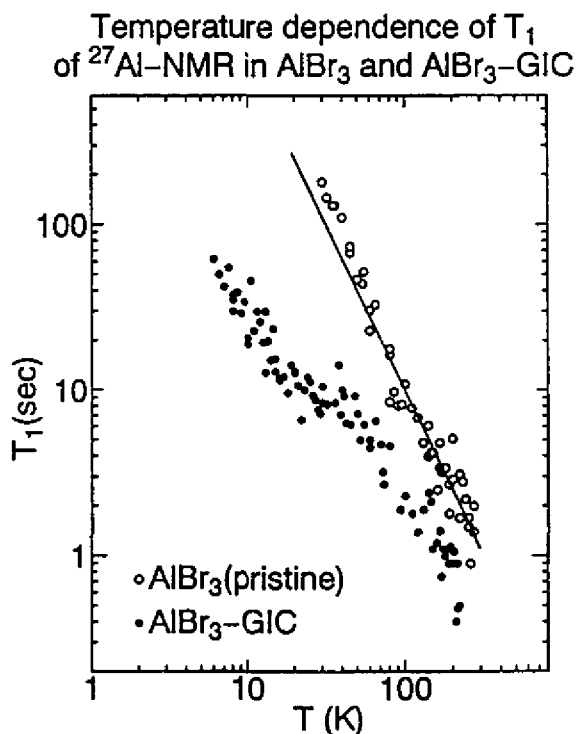


Fig. 2

### (3) アルカリ金属フラーレン超伝導のNMRによる研究

フラーレン  $C_{60}$  は LUMO のエネルギーが低くアルカリ金属のドーブにより電子の供給を受け容易に伝導性をもつ。アルカリ金属の収容されるサイトは  $C_{60}$  1 分子あたり tetrahedral の対称性をもつサイト 2 コと octahedral のサイト 1 コがあり、アルカリ原子 3 コ収容したとき臨界温度の最も高い超伝導を示し ( $Cs_2Rb_1C_{60}$  で 33K)、アルカリ・ドーブ・フラーレンは有機化合物や銅酸化物と並んで新しい超伝導物質群を形成しつつある。これらの研究はグラファイト層間化合物の研究の延長上にあるので、その構造や電子状態に関する微視的な情報を得るため NMR による研究を始めた。図 3 に  $C_{60}$  の  $^{13}C$ -NMR スペクトルを示す。観測可能な  $^{13}C$  核は自然存在比が 1% しかないので、FID 信号を多数回積算の後高速フーリエ変換を行った。比較のためにグラファイトおよび  $AlBr_3$ -GIC のスペクトルも示す。グラファイトも  $C_{60}$  も粉末試料を使ったが、グラファイトの方はケミカル・シフトの異方性のため幅が広いのに対し  $C_{60}$  の方は遙かに狭く、高温では高速回転していることを裏づける。アルカリ・ドーブ・フラーレンについては  $Rb_3C_{60}$  を合成し  $^{13}C$  の NMR 信号の観測に成功したところである。

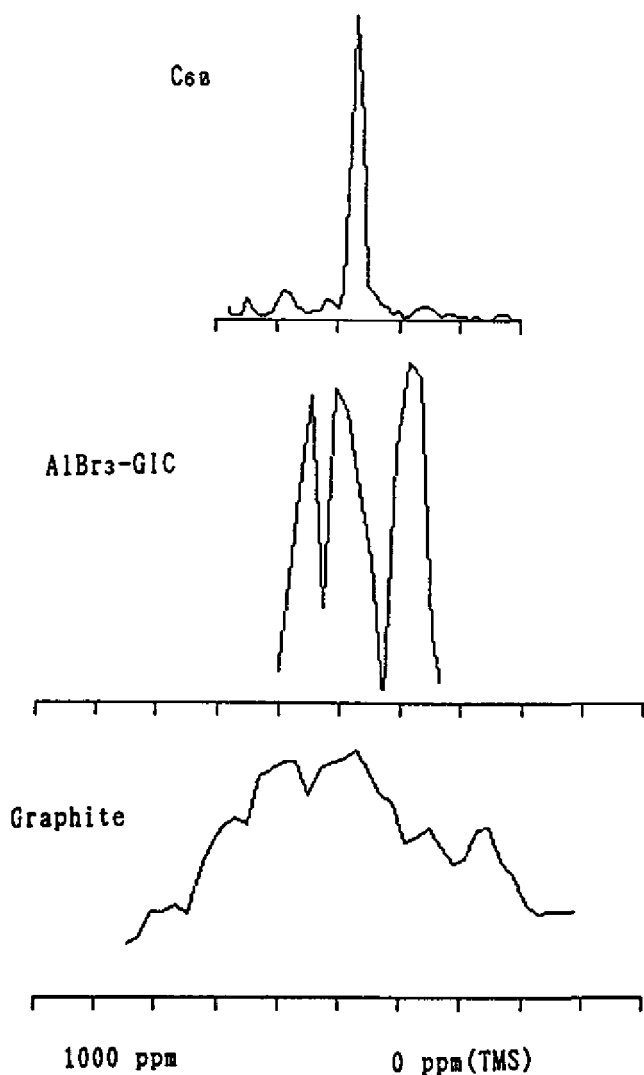


Fig. 3

$^{13}C$ -NMR Spectrum ( 4.7 T, 300 K )

(4) 強誘電体  $\text{NaNO}_2$  における緩和機構 (講演 10)

熔融法で作成した  $\text{NaNO}_2$  における  $^{14}\text{N-NQR}$  と  $^{23}\text{Na-NMR}$  の緩和率  $T_1^{-1}$  の温度変化には 2 つの極大が現れる。 $^{23}\text{Na-NMR}$  の  $T_1^{-1}$  の周波数依存性からは、ポテンシャル・バリアを越える運動に起因する BPP 型の緩和機構によるものと考えられるが、その描像をより明らかにするため、 $\gamma$  線の照射の影響を調べた。図のように照射量とともに  $T_1^{-1}$  は全温度領域で増大する。この試料の ESR 信号を観測しその強度を校正済みの試料と比較して、照射量を常磁性欠陥濃度に換算したが、結果は  $T_1^{-1}$  は濃度に比例するという単純なスピン拡散モデルの結論に近い。しかし濃度依存性は温度により異なり、また単調な温度依存性をもつ緩和が重なっているように見える。 $\gamma$  線の照射で導入された常磁性欠陥は元の試料で 2 つの極大を与える緩和機構とは別のものかもしれない。水溶液から析出した試料についても調べている。 $\gamma$  線照射と ESR については原研高崎の協力による。

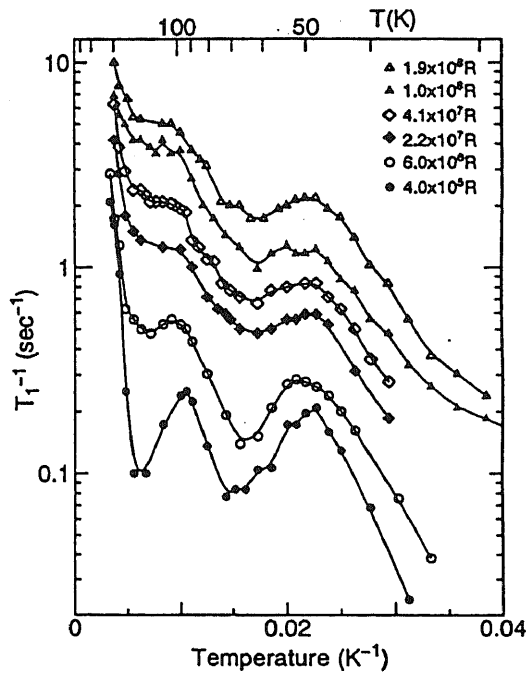


Fig. 4

Temperature dependence of  $T_1$  of  $^{23}\text{Na-NMR}$  in  $\text{NaNO}_2$

<論文>

- 1) Anisotropic Optical Spectra of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals in the Vacuum Ultraviolet Region: T.Tomiki, Y.Ganaha, T.Futemma, T.Shikenbaru, M.Yuri, Y.Aiura, S.Sato, H.Fukutani, H.Kato, T.Miyahara, A.Yonesu and J.Tamashiro J.Phys.Soc.Jpn. 62(1993) 573-584
- 2) Electron-Hole Exchange Interaction of the  $\Gamma$ -Exciton in NaCl Studied by Piezorefectivity: M.Yuri, S.Sato, Y.Seto, H.Hayashi and H.Fukutani J.Phys.Soc.Jpn. 62(1993)818-821
- 3) Hydrogen-Induced Reconstruction of W(110) Surface Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: Y.Aiura, H.Yanashima, H.Fukutani, H.Kato, Y.Sakisaka and T.Maruyama Surface Science 283(1993) 344-348
- 4) Optical constants of TiC<sub>0.95</sub>, VC<sub>0.98</sub> and NbC<sub>0.93</sub> from 0.8 to 80eV: T.Koide, T.Shidara, H.FUKutani, A.Fujimori, S.Otani and Y.Ishizawa Jap.J.Appl.Phys. 32(1993) 1130-1134
- 5) Spin-Resolved Photoelectron Spectrometer with Revolver Undulator: J.Fujii, T.Kinoshita, K.Shimada, T.Ikoma, A.Kakizaki, T.Ishii, H.Fukutani, A.Fujimori, K.Soda and H.Sugawara Technical Report ISSP A.No.2637(1993)
- 6) Anisotropic Optical Spectra of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals In the Vacuum Ultraviolet Region: T.Tomiki, Y.Ganaha, T. Futemma, T.Shikenbaru, Y.Aiura, M.Yuri, S.Sato, H.Fukutani, H.Kato, T.Miyahara, J.Tamashiro and A.Yones J.Phys.Soc.Jpn. 62(1993) 1372-1387
- 7) Optical Spectra of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG) Single Crystal in the Vacuum Ultraviolet Region: T.Tomiki, Y.Ganaha, T.Futemma, T.Shikenbaru, M.Yuri, Y.Aiura, H.Fukutani, H.Kato, J.Tamashiro, T.Miyahara and Y.Yonesu J.Phys.Soc.Jpn. 62(1993) 1388-1400
- 8) Evidence of the Fano Interference in Spin Polarization of the 6eV Satellite in Ni Valence Band Photoemission: T.Kinoshita, T.Ikoma, A.Kakizaki, T.Ishii, J.Fujii, H.Fukutani, K.Shimada, A.Fujimori, T.Okane and S.Sato Phys.Rev. B47(1993) 6787-6790
- 9) Angle-resolved photoemission study of oxygen-induced c(2x4) structure on Pd(110): K.Yagi, K.Higashiyama and H.Fukutani Surface Science 295(1993) 230-240
- 10) Surface States of Boron-Induced  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Structure on Si(111): K.Higashiyama, S.Yamazaki, H.Ohnuki and H.Fukutani Solis State Commun. 87(1993) 455-459
- 11) Asymmetry of adatoms on Ge(111) observed by scanning tunneling microscopy: the clean c(2x8) and Sn-induced (7x7) structures: K.Higashiyama, S.K.Lewis, R.X.Ynzunza, E.D.Tober, Y.J.Kim and C.S.Fadley Surface Science 291(1993) 47-56
- 12) Electronic Structure of Stoichiometric and Reduced SrTiO<sub>3</sub>(100) Surface; A Photoemission Study: Y.Haruyama, H.Fukutani, Y.Aiura, Y.Nishohara, T.Komeda, S.Kodaira, T.Maruyama and H.Kato Jpn.J.Appl.Phys. 32(1993)Suppl.32-3, 543-545
- 13) 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

- 14) 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

<学位論文>

1. 藤井 純; Electronic Structures of Ferromagnetic Ni Studied by Spin Resolved Photoelectron Spectroscopy  
筑波大学大学院博士過程 物理学研究科博士論文 1994年2月
2. 小澤 亮; 角度分解光電子分光法によるCu(110) 2x1-O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 1994年2月
3. 山根昭彦; 角度分解光電子分光法によるNi(110) 2x1-O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 1994年2月

<講演>

1. 岡根哲夫、柏倉隆之、鈴木章二、佐藤繁、藤井純、福谷博仁、木下豊彦、柿崎明人、石井武比古; Ce/Ni(110)界面における化合物形成と電子構造 日本物理学会(1993/10/12)
2. 藤井純、木下豊彦、小野寛太、島田賢也、鎌田篤詩、生駒哲昭、柿崎明人、石井武比古、田中虔一、福谷博仁、藤森淳、田中俊一; Ni単結晶温度依存スピン分解光電子分光 日本物理学会(1993/10/12)
3. 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; Co/Pt多層膜の内殻吸収磁気円二色性 日本物理学会(1993/10/13)
4. 宮内洋司、江上明宏、細井真、福谷博仁; Au55クラスターの光吸収 日本物理学会(1993/10/14)
5. 坂東寛、相浦嘉弘、米田忠弘、春山雄一、西原美一; SrTiO3(110)表面の表面構造と電子状態のSTMによる観測 日本物理学会(1993/10/14)
6. 川辺博之、小出常晴、設楽哲夫、宮内洋司、中島伸夫、福谷博仁; アルカリハライド励起子の磁気円二色性 日本物理学会(1994/3/28)
7. 東山和幸、江上明宏、細井真也、鈴木一司、福谷博仁; Au/Si(111)-(6x6)の常温STM I 日本物理学会(1994/3/28)
8. 東山和幸、江上明宏、細井真也、鈴木一司、福谷博仁; Au/Si(111)-(6x6)の常温STM II 日本物理学会(1994/3/28)
9. 山根昭彦、小澤亮、鈴木一司、東山和幸、福谷博仁; 角度分解光電子分光法によるNi(110)-(2x1)O表面の研究 日本物理学会(1994/3/31)
10. 大久保、五十嵐、阿部; AlBr<sub>3</sub>-GICの<sup>27</sup>Al-NMR 日本物理学会(1993/10/)
11. 五十嵐、吉崎、大久保、伊藤、阿部;  $\gamma$ 線を照射したNaNO<sub>2</sub>の<sup>23</sup>Na-NMR 日本物理学会(1994/3/)