

酸化ニッケルに関する研究

1989

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第60号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	2
1.4 結合状態研究会	3
1.5 研究分担と謝辞	3
2. 光電子分光によるNiO及び関連化合物に関する研究	5
2.1 序論	5
2.2 NiOの光電子及び光吸収スペクトル	5
2.3 Fe ₂ O ₃ 及びFe _x Oの光電子分光	14
2.4 NiSの光電子分光	21
2.5 Cu酸化物高温超伝導体の電子構造	25
2.6 まとめと今後の展望	32
3. 陽電子消滅法によるNiO及び関連化合物に関する研究	35
3.1 序論	35
3.2 NiOの二次元角度相関測定と解析	36
3.3 Li ₃ Nの二次元角度相関測定と解析	39
3.4 化合物半導体中の電子運動量分布	42
3.5 低速陽電子ビームを用いたキャラクタリゼーション手法の開発	49
4. 鉄属遷移金属元素を含む複合酸化物の合成及びその物性に関する研究	55
4.1 序論	55
4.2 合成	55
4.3 物性	62

5 . 関連物質の光物性に関する研究	72
5.1 序論	72
5.2 ピコ秒分光法	72
5.3 紫外・可視分光法	75
5.4 ラマン分光法	84
6 . 残された問題と将来への展望	89
7 . 研究成果	90
7.1 発表論文	90
7.2 特許	94
7.3 試料提供	94
7.4 受賞・表彰	95

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

酸化ニッケル (NiO) を中心とする鉄属遷移金属化合物の結合電子状態、欠陥構造及び結晶化学的性質を明らかにすることを主たる研究目的として、昭和58年に千葉利信主任研究官等によって、酸化ニッケル研究グループの課題が提案された。その時の、テーマ提案の基本的な考え方は以下のとおりであった。

(1) 鉄属遷移金属元素を含む化合物は、良導体から絶縁体、強磁性体から非磁性体まで、非常に多様な電氣的、磁氣的及び光学的性質を示す。熱的・化学的な環境の小さい変化で、遷移金属化合物の物性は、ガラリとその様相を変化させることがしばしばである。

(2) 上述の遷移金属化合物の多様性とそれに伴う複雑さは、d 電子間のクーロン相互作用と電子の運動エネルギーが同じ程度の大きさで競合しているためにひきおこされると解釈されている。即ち、電子間のクーロン相互作用が大きいと、個々の電子が他の電子の運動に影響され、各原子に局在しやすくなり、小さいと電子は各原子間を移動しやすくなる。N.F. Mottによるこの電子相関の重要性は、NiOの伝導性について、初めて指摘された。NiOは、10個の席をもつd-バンドが8個しか占められていないために、金属的伝導性をもつはずであるにもかかわらず、実際には絶縁体であるのは、電子相関によりd電子が局在状態をとるためであると考えられた。この主張は、一般に受け入れられ、“NiOはMott-insulatorの典型である”と言われてきた。しかし数多くの研究にもかかわらず、以下に列挙するように、NiOの電子状態については未解決の本質的問題があると考えられる。

(a) NiOは、3.6~4 eVのエネルギー・ギャップをもつ絶縁体であるが、熱的又は光で励起されたキャリア(ホール)の易動度はかなり大きく、ホッピングではなくバンド的である。

(b) NiOは、525KのNeel点をもつ反強磁性体であり、酸素イオンを介しての3d電子スピン間の超

交換相互作用はかなり大きい。

(c) 中性子線回折、陽電子消滅、 γ - γ 角相関などの測定に於いて、Ni-O間の共有結合性が見出されている。

(d) 光スペクトル、光電子スペクトルの解釈についても諸説があり、決着がついていない。例えば、光吸収スペクトルの3.6~4 eVの吸収端がO2p→Ni3dかNi3d→Ni4sかさえ、はっきりしていない。

(e) 電子相関をくみ入れる理論としては、Hubbardモデルとその拡張が試みられているが、現実の物質の電子構造との対応を議論できる程の発展はみとめられていない。

(f) バンド理論の立場からは、磁気構造を考慮して、NiOの絶縁性を説明する試みも行われているが、小さいエネルギー・ギャップしか得られていない。

(g) NiOは陽イオン欠陥を含む不定比化合物であるために、欠陥の制御が十分ではなく、相矛盾する実験データや解釈もみられ、実験結果を一層複雑にしている。

(3) これらの問題点に対して、以下の立場から研究・解明されることが計画された。

(a) 鉄属遷移金属酸化物を含む、精密な相平衡状態図をつくること。

(b) 微量の格子欠陥の測定、制御を行う技術を確認すること。

(c) よく制御された試料を用い、光電子分光法、レーザー分光法、陽電子消滅法等、電子構造をより直接的に決定する手法を用いて、電子構造の決定を試みる。

(d) より一般性のあるモデルにもとづき理論をくみため、計算し、得られたデータの解析を試みる。

1.2 研究概要

上述の目標のもとに5ヶ年間、研究を行なったが、具体的に進められた研究内容の概要は以下のとおりである。

(1) 光電子分光法による研究

電子相関を直接調べることが出来る光電子分光法を用いて、鉄属遷移金属化合物の電子構造をあきらかにした。NiO及びNiCl₂の価電子帯光電子スペクトルにみられる“サテライト構造”の解析に始まり、Fe₂O₃、FeO及びCu酸化物高温超伝導体の実験・解析により、これらの化合物の電子構造に関する本質的に新しい知見が得られた。即ちこれらの物質は、強い電子相関のために、3d電子が局在したものであるが、従来の考え方では、バンド・ギャップは電子相関のために分裂した3dバンドによって形成されているものとされていた。(モット・ハバード型ギャップ)しかし、本研究の結果によると、本来の意味でのモット・ハバード型ギャップは、5～8 eVであり、その中間に位置する酸素のpバンドと上部ハバード(d)バンドにより、1～4 eV程度のギャップが形成されていることが明らかにされた。これに基いて遷移金属化合物の金属性、絶縁性がごく自然に説明されることがわかってきた。NiSが金属的になることが、より電気陰性度の小さいS原子のために、電荷移動型ギャップが減少することで自然に説明される。また、銅酸化物高温超伝導体で、ドーパされた正孔がCuの3d軌道ではなく酸素のp軌道にはいるということも極めて自然に帰結されると考えられる。

(2) 陽電子消滅法による研究

陽電子消滅ガンマ線二次元角度相関測定により、NiO及び関連化合物の運動量分布の測定並びに欠陥構造の解析を行った。我々は、既に研究報告書第41号に於いてCoOの二次元角度相関法による測定及びその解析結果を報告した。今回得られたNiOに関する結果は基本的にはCoOのそれとは差異はみられなかった。また既に報告されている二次元角度相関測定の結果は、今回のそれとは矛盾するものではなかった。室温及び15Kにて実験がなされたが両者の結果には本質的なちがいはみとめられなかった。Ni-Oの結合にはかなりの共有性が、またいわゆる〔4：1〕点欠陥が存在することがあきらかにされた。Li₃N、Si、Ge及びGaAsをとりあげ、電子/陽電子間の反応のより完全な定式化を試みた。なお、陽電子線のより高輝度化、高強度化、単色化及び計数効率の増大などの測定系の開発が併行して行われた。

(3) 相平衡及び結晶化学による研究

NiOをはじめとする鉄属遷移金属酸化物(M'O及びM₂O₃)と希土類元素酸化物(R₂O₃)との間に生成される複合酸化物を系統的に合成した。YFe₂O₄型に属する新しい層状化合物が合成された。またNiOあるいはCr₂O₃を含むものでは、スピネル型を持つ化合物が合成された。

R₂O₃-M₂O₃-M'O系の、(RMO₃)_n(M'O)_m化合物は、spinel, YFe₂O₄, K₂NiF₄及びCaFe₂O₄型に分類されることがわかった。YFe₂O₄型に属する化合物の磁性に関する研究がなされた。

(4) その他装置系の開発として、ピコ秒パルス系の開発とその動作原理の解析がなされた。また関連化合物のラマン分光法による研究としてガーネット中のCr³⁺の発光・励起・緩和過程の研究がなされた。

1.3 研究構成員

酸化ニッケル(NiO)研究グループの構成員並びに客員研究官の氏名及び任期は次のとおりである。

第14研究グループ(酸化ニッケル, NiO)研究期間

昭和59年4月—平成元年3月

総合研究官

君塚 昇 (昭和59年4月～平成元年3月)

主任研究官

千葉利信 (昭和59年4月～平成元年3月)

毛利尚彦 (昭和59年4月～平成元年3月)

赤羽隆史 (昭和59年4月～平成元年3月)

南不二雄 (昭和59年4月～昭和61年3月)

関田正實 (昭和59年4月～平成元年3月)

藤森 淳 (昭和59年4月～昭和62年8月)

研究員

中村真佐樹 (昭和61年4月～平成元年3月)

技術員

長島 隆 (昭和59年4月～平成元年3月)

客員研究官

白鳥紀一 (昭和59年4月～平成元年3月)

榎田孝司 (昭和59年4月～昭和61年3月)

塩谷亘弘 (昭和61年4月～平成元年3月)

関根 功 (昭和62年4月～昭和63年3月)

進藤 勇 (昭和63年4月～平成元年3月)

1.4 結合状態研究会

所内外の多くの研究者の参加のもとに、討論会及び講演会を行なった。議題及び出席者は以下のとおりである。

結合状態研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	59. 5.18	固体の photo-modulation spectroscopy	榎田孝司 (大阪大学教授, 客員研究官)
2	59. 7.11	YbFe ₂ O ₄ 型化合物に於けるスピンプラステーション	中川康昭 (東北大学教授), 船橋 達 (日本原子力研究所主任研究員), 秋光純 (青山学院大学教授), 津田惟雄 (東京理科大学教授, 客員研究官), 田中翠 (お茶の水女子大学教授), 白鳥紀一 (大阪大学講師, 客員研究官), 宮下精二 (東京大学助手)
3	60.10.21	低速陽電子を用いた研究	Dr. A.P. Mills, Jr. (Bell Labs, USA)
4	61. 6.13	陽電子消滅法による遷移金属の電子構造の決定	塩谷亘弘 (理化学研究所, 副主任研究員)
5	61. 7.11	LuFe ₂ O ₄ の単結晶育成及び field heating effect について	中川康昭 (東北大学教授), 毛利信男 (東京大学教授), 田中 翠 (お茶の水女子大学教授), 津田惟雄 (東京理科大学教授), 酒井吉雄 (東京理科大学助手), 秋光 純 (青山学院大学教授), 白鳥紀一 (大阪大学講師, 客員研究官)
6	62. 2. 9	"core-level XPS as a tool to study valence electronic structure" (原子価電子の構造を決定するための道具としてのXPSについて)	Se Jung Oh (ソウル大学) 伊原英雄 (電総研主任研究官)
7	62.10.28	"core-level spectroscopies and the electronic structure of 3d transition-metal compounds" (3d遷移金属化合物の内殻電子分光と電子構造)	George. A. Sawatzky (オランダ, グローニンゲン大学教授)

8	62.10.31	LuFe ₂ O ₄ の中性子回折の測定結果について	中川康昭 (東北大学教授), 船橋 達 (日本原子力研究所, 主任研究員), 秋光 純 (青山学院大学教授), 毛利信男 (東京大学教授), 石川征靖 (東京大学助教授), 津田惟雄 (東京理科大学教授), 田中 翠 (お茶の水女子大学教授), 白鳥紀一 (大阪大学講師, 客員研究官)
9	63. 3. 2	希土類化合物における f 電子の異常な振舞について	E.V. Sampathkumaran (インド, タタ基礎研究所, 研究員)
10	63. 5.13 63. 5.14	LuFe ₂ O ₄ 化合物の中性子回折の実験結果についての検討	中川康昭 (東北大学教授), 船橋 達 (日本原子力研究所主任研究員), 津田惟雄 (東京理科大学教授), 田中 翠 (お茶の水女子大学教授), 秋光 純 (青山学院大学教授), 毛利信男 (東京大学教授), 目片 守 (福井大学教授), 白鳥紀一 (大阪大学講師, 客員研究官), 飯田潤二 (お茶の水女子大学助手)
11	63. 6.10	"Metal Hydrides to Study Solid State Phenomena" (固体現象の研究としての水素化合物)	Louis Schlapbach (スイス, フリブルグ大学教授)

1.5 研究分担と謝辞

第1章は、君塚昇, 第2章は、藤森淳, 第3章は、千葉利信及び赤羽隆史, 第4章は、君塚昇, 毛利尚彦, 中村真佐樹及び白鳥紀一, 第5章は、南不二雄及び関田正實, 第6章及び第7章は、君塚昇によって執筆され、全体を君塚昇がまとめた。

客員研究官としてご協力下さった先生方, 及び東北大学金属材料研究所, 中川康昭教授, 日本原子力研究所, 船橋達主任研究員, お茶の水女子大学・理学部, 田中翠教授, 青山学院大学・理工学部, 秋光純教授, 東京理科大学・理学部, 津田惟雄教授, 東京大学物性研究所毛利信男教授からいろいろとご指導いただきましたこと, 感謝いたし

す。

2. 光電子分光によるNiO及び関連化合物に関する研究

2.1 序 論

狭いバンドを持つ物質の電子物性には、電子相関が重要な役割を果している。Mn, Fe, Co, Ni, Cu等3d遷移金属の酸化物においては、3d電子は強い電子相関のため各原子位置に局在していると考えられている。すなわち、常磁性状態でのバンド計算によれば、これらの物質は金属になるはずであるが、¹⁾実際は大きなバンド・ギャップを持つ絶縁体である。反強磁性状態を仮定すれば、NiOとMnOは実験値の10分の1程度の小さなギャップは持たせることができるが、²⁾FeO, CoOは依然金属のままである。一方、局在電子モデルの立場に立った配位子場理論（あるいは結晶場理論）は、これらの物質の光吸収スペクトルの説明に成功をおさめてきた。ただし、局在電子モデルといっても、3d電子は周囲の原子（配位子）と混成を通じてわずかに非局在化しており、このことは、本研究報告書にある陽電子消滅の実験、中性子解析による磁気モーメントの測定、核磁気共鳴などからも明らかになっている。

本研究では、電子相関を直接調べるのできる最も強力な手段のひとつである光電子分光法を用いて、3d遷移金属化合物の電子構造を明らかにしてきた。NiO, NiCl₂の価電子帯光電子スペクトルに見られる「サテライト構造」の解析に始まって、Fe₂O₃, FeO, Cu酸化物高温超伝導体の光電子分光実験・スペクトルの解析により、これらの酸化物の電子構造に関する本質的に新しい知見を得た。すなわち、これらの物質は強い電子相関のために3d電子が局在したものであるが、従来の考え方では、バンド・ギャップは電子相関のために分裂した3dバンドによって形成されているもの（モット・ハバード型ギャップ）とされていた。しかし、本研究の結果によれば、本来の意味でのモット・ハバード型ギャップは非常に大きく（5—8 eV）、その中間に位置する酸素のpバンドと上部ハバード（d）バンドにより1—4 eV程度のギャップが形成されていることが明らかになった。

これに基づいて、遷移金属化合物の金属性・絶縁性が自然に説明されることがわかってきた。例えば、NiOの関連物質であるNiSが金属的になることが、より電気陰性度の低いS原子のために、p-d型（電荷移動型）ギャップが減少することで自然に説明される。また、高温超伝導体で、ドーブされた正孔がCuの3d軌道でなく、酸素のp軌道にはいるということも、極く自然に帰結される。^{3,4)}

本研究の応用としては、上記の高温超伝導体の他に、半導体中の磁性不純物の電子状態の解明がある。具体的には半磁性半導体と呼ばれ、磁気光学素子としての利用が期待されているCd_{1-x}Mn_xTe中のMn3dの電子状態が同様な手法で明らかにされた。^{5,6)}本研究では、結局、3d遷移金属化合物の電子構造を記述するモデル・ハミルトニアンのパラメータを光電子スペクトルの解析から求める方法を開発してきたことになるが、一方、実験に全くよらずに、第一原理（密度汎関数法）の計算から求める方法も極く最近開発されつつあることも記しておく。（これらに関する最近の成果は文献(7)に集められている。）

2.2 NiOの光電子及び光吸収スペクトル^{8,9)}

2.2.1 研究の背景

3d遷移金属酸化物・ハロゲン化物絶縁体の価電子帯の光電子スペクトルは、従来は配位子場理論に基づいて解釈されていた。すなわち、基底状態の電子配置dⁿに対して、光電子放出後の終状態dⁿ⁻¹の多重項構造により、主バンド（価電子帯頂上から数eV以内の構造）の形状が説明されてきた。光電子スペクトルでは、これに重なって酸素又はハロゲンのpバンドが見えるが、さらに「サテライト」と呼ばれる多電子遷移によると思われる構造が主バンドより5—6 eV深い位置に見え、配位子からdへの遷移によるシェイク・アップ遷移によると考えられてきた。したがって、サテライトに対応する終状態電子配置はdⁿLまたはdⁿp（p, Lは配位子の正孔を表わす）ということになる。

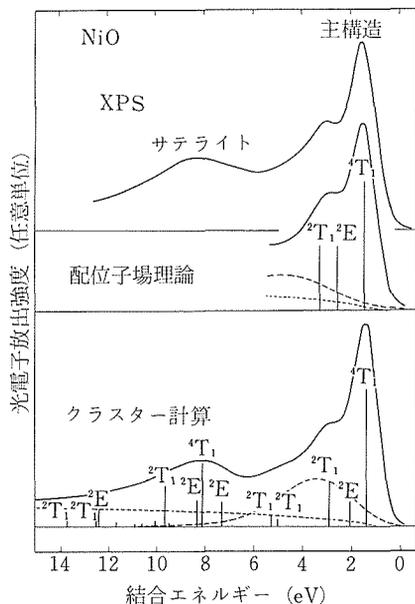


図2.1 NiOの価電子帯X線光電子スペクトル(XPS)。実験は文献(12)。破線は酸素2pバンド、点線は2次電子によるバックグラウンドを示す。配位子場理論に用いたパラメータは、結晶場分裂 $\Delta_{CF} = 0.93\text{eV}$, B, C は自由イオンに比べ約30%小さい $B = 0.09\text{eV}$, $C = 0.42\text{eV}$ 。

このようなスペクトルの同定を図2.1の上半分に表示す。

しかし、シンクロトロン軌道放射光を用いた光電子分光技術の進歩に伴い、1980年代にはいつて、共鳴光電子分光という手法により、上記のスペクトルの同定に矛盾する実験事実が出されてきた。共鳴光電子分光では、光エネルギーを遷移金属の $3p \rightarrow 3d$ 内殻吸収に合わせ、吸収に続いておこる $3p^5 3d^{n+1} \rightarrow 3p^6 3d^{n-1} + e$ (e は光電子)なるオージェ崩壊と直接光電子放出 $3d^n \rightarrow 3d^{n-1} + e$ の干渉効果を利用し、 $3d$ 電子の放出を共鳴的に増大させることをおこなう。この実験によれば、共鳴増大を示すのはむしろサテライトで、¹⁰⁾ サテライトが d^{n-1} 、主バンドが d^n 終状態電子配位に対応することになる。すなわち、サテライト構造はシェイク・ダウン型であることが示唆される。同様なことは、CuハライドのCu2p内殻光電子スペクトルでも主張されていた。¹¹⁾また、遷移金属の原子番号が小さくなると、共鳴光電子分光における主バンドとサテライトのふるまいは差が少なくなり、Mn化合物付近で、主バンドの共鳴状態が目立ってくる。こ

のような実験結果を総合的・統一的に理解するために、我々は以下に示す、クラスター模型を用いた解析をおこなった。

2.2.2 クラスター模型

配位子場理論では、配位子軌道の部分的に混成した d 軌道を考えたが、光電子スペクトルの終状態で配位子軌道 L から d 軌道電荷が移動する効果をあからさまに取り入れるには、純粋な d 軌道からなる d^n 電子配置を考え、共有結合性は、これに電荷移動状態 $d^{n+1}L$ が交じるとして表現した方が都合がよい。その結果、配位子場理論で仮定したクーロン積分・交換積分の共有結合性による減少や t_{2g} 軌道・ e_g 軌道の配位子場分裂は予め仮定する必要がなくなる。一方、 $p-d$ 間の移動積分、エネルギー差、 $d-d$ 間のクーロン・エネルギー等が未知のパラメータとなってくる。これらのパラメータが様々な物性量の計算の基礎となるモデル・ハミルトニアン(周期的アンダーソン・ハミルトニアン)のパラメータそのものであることが、クラスター模型によるスペクトル解析の重要な意義である。

NiOを Ni^{2+} 及び O^{2-} イオンからなるイオン結晶として出発し、 Ni^{2+} イオン及び O^{2-} 配位子からなる $(NiO)_6$ ¹⁰⁻クラスターを考える。上述の通り、共有結合性を $L \rightarrow d$ なる電荷移動で表現する。つまり、クラスターの基底状態は

$$\Psi_g = a_0 | d^8 \rangle + a_1 | d^8 L \rangle \quad (1)$$

右辺第1項は純粋にイオンの $Ni^{2+}(d^8)[O^{2-}(p^6)]_6$ 電子配置を、第2項は電子が1個Niに移った状態を表わす。 $3d$ 電子間のクーロン・エネルギーが大きいため、 $d^9 L^2$ 以上の項は省略する。ハミルトニアン H の行列要素を表わすパラメータとして、 $\delta E_A = \langle d^9 L | H | d^9 L \rangle - \langle d^8 | H | d^8 \rangle$, $v = \langle d^8 | H | d^9 L \rangle$ を考え対角化をおこなう。ここで式(1)及びパラメータは、全電子系の特定対称性についてそれぞれ考える。 $(NiO)_6^{10-}$ の場合、 ${}^3A_{2g}$ 対称性をもったものが最もエネルギーが低く、系の基底状態となることがわかる。これは、配位子場理論の結論と同様である。

終状態は、同様に、 $(NiO)_6^{9-}$ クラスターを考え、

$$\Psi_f = b_{10} | d^7 \rangle + b_{f1} | d^7 L \rangle + b_{f2} | d^7 L^2 \rangle \quad (2)$$

で与えられ、新たなパラメータとして、 $\delta E_B = E(d^7 \rightarrow d^8 L)$, $\delta E_C = E(d^8 L \rightarrow d^9 L^2)$ が導入される。表2.1

表2.1 NiOの光電子放出終状態に対応する(NiO₆)⁹⁻クラスターの基底関数とハミルトニアン₀の行列要素。p_σ, p_π, sは対称性E_g, T_{2g}, E_gをもつ配位子正孔。重なり行列要素はv_σ→s_σ, v_π→s_π, v_g→s_gの置き換えにより求まる。ここで、v_σ=-√3(pdσ)', v_g=√3(sdσ)', v_π=-2(pdπ)', (ダッシュは非直交系の補正がなされていることを示す)。また、p=E₇+ (32+ $\frac{2}{3}$)B-(16+ $\frac{1}{3}$)C, Δ=E_σ-ε_t, Q=E₇+δE_A+(43+ $\frac{5}{9}$)B-(21+ $\frac{7}{9}$)C, Q'=Q+ε_p-ε_s, R=E₇+δE_A+δE_B, R'=R+ε_p-ε_s, R''=R+2(ε_p-ε_s), δ=√2[(ppπ)-(ppσ)]。但し、E₇=<d⁷|H|d⁷>, ε_t, ε_s, ε_p, ε_sはNi3de_g, t_{2g}, O2p, 2sの一電子軌道エネルギーを表わす。

(a) ²E_g対称性

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 &= |t_{2g}^2 e^2 E\rangle, \varphi_2 = |t_{2g}^2 ({}^1E) e^{32} E\rangle, \varphi_3 = |t_{2g}^2 ({}^1A_1) e^{32} E\rangle \\
 \varphi_4 &= |t_{2g}^2 e^2 E\rangle, \varphi_5 = |t_{2g}^2 e^2 ({}^1A_1) p_{\sigma}^2 E\rangle, \varphi_6 = |t_{2g}^2 e^2 ({}^3A_1) p_{\sigma}^2 E\rangle \\
 \varphi_7 &= |t_{2g}^2 e^1 E p_{\sigma}^2 E\rangle, \varphi_8 = |t_{2g}^2 ({}^1A) e^4 p_{\sigma}^2 E\rangle, \varphi_9 = |t_{2g}^2 ({}^1E) e^4 p_{\sigma}^2 E\rangle \\
 \varphi_{10} &= |t_{2g}^2 e^2 ({}^1A_1) s^2 E\rangle, \varphi_{11} = |t_{2g}^2 e^2 ({}^3A_2) s^2 E\rangle, \varphi_{12} = |t_{2g}^2 e^2 ({}^1E) s^2 E\rangle \\
 \varphi_{13} &= |t_{2g}^2 ({}^1A) e^4 s^2 E\rangle, \varphi_{14} = |t_{2g}^2 ({}^1E) e^4 s^2 E\rangle, \varphi_{15} = |t_{2g}^2 e_3 p_{\sigma}^2 ({}^1A_1)^2 E\rangle \\
 \varphi_{16} &= |t_{2g}^2 e^3 [sp_{\sigma}] ({}^1A_1)^2 E\rangle, \varphi_{17} = |t_{2g}^2 e^3 s^2 ({}^1A_1)^2 E\rangle \\
 H_{1,1} &= P-36B+18C, H_{2,2} = P-29B+17C+2\Delta \\
 H_{3,3} &= P-20B+20C+2\Delta, H_{4,4} = P-34B+17C+3\Delta \\
 H_{5,5} &= Q-34B+25C, H_{6,6} = Q-50B+21C \\
 H_{7,7} &= Q-42B+23C, H_{8,8} = Q-32B+26C+2\Delta \\
 H_{9,9} &= Q-41B+23C+2\Delta, H_{10,10} = Q'-34B+25C \\
 H_{11,11} &= Q'-50B+21C, H_{12,12} = Q'-42B+23C \\
 H_{13,13} &= Q'-32B+26C+2\Delta, H_{14,14} = Q'-41B+23C+2\Delta \\
 H_{15,15} &= R, H_{16,16} = R', H_{17,17} = R'' \\
 H_{1,2} &= 2\sqrt{3}B, H_{1,3} = \sqrt{3}(2B+C), H_{2,3} = 10B \\
 H_{2,4} &= -3\sqrt{2}B, H_{3,4} = -6\sqrt{2}B, H_{1,5} = (1/\sqrt{2})v_{\sigma} \\
 H_{1,6} &= \sqrt{3}/2v_{\sigma}, H_{1,7} = -v_{\sigma}, H_{5,8} = \sqrt{6}(2B+C) \\
 H_{7,9} &= -2\sqrt{3}B, H_{1,10} = (1/\sqrt{2})v_{\sigma}, H_{1,11} = \sqrt{3}/2v_{\sigma} \\
 H_{1,12} &= -v_{\sigma}, H_{10,13} = \sqrt{6}(2B+C), H_{12,14} = -2\sqrt{3}B \\
 H_{5,15} &= -(1/2)v_{\sigma}, H_{6,15} = (\sqrt{3}/2)v_{\sigma}, H_{7,15} = -(1/\sqrt{2})v_{\sigma} \\
 H_{5,16} &= -(1/2\sqrt{2})v_{\sigma}, H_{6,16} = \frac{1}{2}\sqrt{3}/2v_{\sigma}, H_{7,16} = -\frac{1}{2}v_{\sigma} \\
 H_{10,16} &= -(1/2\sqrt{2})v_{\sigma}, H_{11,16} = \frac{1}{2}\sqrt{3}/2v_{\sigma}, H_{12,16} = -\frac{1}{2}v_{\sigma} \\
 H_{15,16} &= 2\sqrt{2}v_{\sigma}, H_{10,17} = -\frac{1}{2}v_{\sigma}, H_{11,17} = (\sqrt{3}/2)v_{\sigma} \\
 H_{12,17} &= -(1/\sqrt{2})v_{\sigma}
 \end{aligned}$$

に、様々な対称性の終状態に対応するハミルトニアン₀の行列要素を挙げる。

それぞれの終状態(2)に対する光電子放出強度は次式で与えられる。

$$I_f \propto |a_0 d_{f0} T_0 + a_1 b_{f1} T_1|^2 \quad (3)$$

ここで、T₀, T₁は光電子放出の遷移確率で、その相対的な大きさは表2.2に挙げられている。

光電子放出と同様に、逆光電子放出(電子を入射させ、出てくる光子を測定する)の終状態は

$$\Psi_f = c_{f0} |d^9\rangle + c_{f1} |d_{10}\underline{L}\rangle \quad (4)$$

で与えられる。以上の式では、配位子正孔 \underline{L} 対称性・縮重度が省略されていることに注意されたい。

表2.1では、これらを省略せずに書いてある。本クラスターモデルでは、式(2)にあらわれる \underline{L}^2 での2個の配位子正孔間の電子相関や、dとLの間の交換相互作用が重要でないとして省略されている。

このような近似は、d電子に注目したスペクトルの計算にはほとんど問題がないと考えられるが、エネルギー的に微妙な問題、例えばドーブされた正孔の対称性の議論には重要になってくることも

(b) ${}^2T_{1g}$ 対称性

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= |t_{1/2}^5 e^2 ({}^3A_2)^2 T_1\rangle, \quad \varphi_2 = |t_{1/2}^5 e^2 ({}^1E) {}^2T_1\rangle, \quad \varphi_3 = |t_{1/2}^5 ({}^1T_2) e^{3/2} T_1\rangle \\
\varphi_4 &= |t_{1/2}^5 ({}^3T_1) e^{3/2} T_1\rangle, \quad \varphi_5 = |t_{1/2}^5 e^{4/2} T_1\rangle, \quad \varphi_6 = |t_{1/2}^5 [e^3 \underline{p}\sigma] ({}^3A_2)^2 T_1\rangle \\
\varphi_7 &= |t_{1/2}^5 e^2 ({}^3A_2) \underline{p}\pi^2 T_1\rangle, \quad \varphi_8 = |t_{1/2}^5 [e^3 \underline{s}] ({}^3A_2)^2 T_1\rangle \\
\varphi_9 &= |t_{1/2}^5 e^4 \underline{p}\bar{\sigma}^2 ({}^3A_2)^2 T_1\rangle, \quad \varphi_{10} = |t_{1/2}^5 [e^3 \underline{p}\sigma] ({}^3A_2) \underline{p}\pi^2 T_1\rangle \\
\varphi_{11} &= |t_{1/2}^5 e^4 [\underline{s}\underline{p}\sigma] ({}^3A_2)^2 T_1\rangle, \quad \varphi_{12} = |t_{1/2}^5 [e^3 \underline{s}] ({}^3A_2) \underline{p}\pi^2 T_1\rangle \\
\varphi_{13} &= |t_{1/2}^5 e^4 \underline{s}^2 ({}^3A_2)^2 T_1\rangle \\
H_{1,1} &= P - 34B + 17C + \Delta, \quad H_{2,2} = P - 30B + 17C + \Delta \\
H_{3,3} &= P - 34B + 17C + 2\Delta, \quad H_{4,4} = P - 28B + 17C + 2\Delta \\
H_{5,5} &= P - 34B + 17C + 3\Delta, \quad H_{6,6} = Q - 41B + (22 + \frac{1}{2})C + \Delta \\
H_{7,7} &= Q - 50B + 21C - \delta, \quad H_{8,8} = Q' - 41B + (22 + \frac{1}{2})C + \Delta \\
H_{9,9} &= R + \Delta, \quad H_{10,10} = R - \delta, \quad H_{11,11} = R' + \Delta \\
H_{12,12} &= R' - \delta, \quad H_{13,13} = R'' + \Delta, \quad H_{1,2} = 2\sqrt{3}B \\
H_{1,3} &= -3B, \quad H_{1,4} = 3B, \quad H_{2,3} = -\sqrt{3}B \\
H_{2,4} &= 3\sqrt{3}B, \quad H_{2,5} = -2\sqrt{3}B, \quad H_{3,4} = -3B \\
H_{3,5} &= 3B, \quad H_{4,5} = -3B, \quad H_{1,6} = \sqrt{2}v\sigma \\
H_{1,7} &= v\pi, \quad H_{1,8} = \sqrt{2}v_s, \quad H_{6,9} = \sqrt{2}v\sigma \\
H_{6,10} &= v\pi, \quad H_{6,11} = v_s, \quad H_{7,10} = \sqrt{2}v\sigma \\
H_{7,12} &= \sqrt{2}v_s, \quad H_{8,11} = v\sigma, \quad H_{8,12} = v\pi \\
H_{8,13} &= \sqrt{2}v_s
\end{aligned}$$

(c) ${}^4T_{1g}$ 対称性

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= |t_{1/2}^5 e^2 ({}^3A_2)^4 T_1\rangle, \quad \varphi_2 = |t_{1/2}^5 ({}^3T_1) e^{3/4} T_1\rangle \\
\varphi_3 &= |t_{1/2}^5 [e^3 \underline{p}\sigma] ({}^3A_2)^4 T_1\rangle, \quad \varphi_4 = |t_{1/2}^5 e^2 ({}^3A_2) \underline{p}\pi^4 T_1\rangle \\
\varphi_5 &= |t_{1/2}^5 [e^3 \underline{s}] ({}^3A_2)^4 T_1\rangle, \quad \varphi_6 = |t_{1/2}^5 e^4 \underline{p}\bar{\sigma}^2 ({}^3A_2)^4 T_1\rangle \\
\varphi_7 &= |t_{1/2}^5 [e^3 \underline{p}\sigma] ({}^3A_2) \underline{p}\pi^4 T_1\rangle, \quad \varphi_8 = |t_{1/2}^5 e^4 [\underline{s}\underline{p}\sigma] ({}^3A_2)^4 T_1\rangle \\
\varphi_9 &= |t_{1/2}^5 [e^3 \underline{s}] ({}^3A_2) \underline{p}\pi^4 T_1\rangle, \quad \varphi_{10} = |t_{1/2}^5 e^4 \underline{s}^2 ({}^3A_2)^4 T_1\rangle \\
H_{1,1} &= P - 40B + 14C + \Delta, \quad H_{2,2} = P - 31B + 14C + 2\Delta \\
H_{3,3} &= Q - 44B + 21C + \Delta, \quad H_{4,4} = Q - 50B + 21C - \delta \\
H_{5,5} &= Q' - 44B + 21C + \Delta, \quad H_{6,6} = R + \Delta \\
H_{7,7} &= R - \delta, \quad H_{8,8} = R' + \Delta, \quad H_{9,9} = R' - \delta \\
H_{10,10} &= R'' + \Delta, \quad H_{1,2} = 6B, \quad H_{1,3} = \sqrt{2}v\sigma \\
H_{1,4} &= v\pi, \quad H_{1,5} = \sqrt{2}v_s, \quad H_{3,6} = \sqrt{2}v\sigma \\
H_{3,7} &= v\pi, \quad H_{3,8} = v_s, \quad H_{4,7} = \sqrt{2}v\sigma \\
H_{4,9} &= \sqrt{2}v_s, \quad H_{5,8} = v\sigma, \quad H_{5,9} = v\pi \\
H_{5,10} &= \sqrt{2}v_s
\end{aligned}$$

表2.2 (NiO₆)¹⁰⁻クラスターの3d光電子放出の還元遷移行列要素。p正孔の代りにs正孔のある場合も同様。

$\langle t_{1/2}^5 e^{2/3} A_2 e t_{1/2}^5 e^2 E \rangle = \sqrt{6}$
$\langle t_{1/2}^5 e^3 \underline{p}\sigma^3 A_2 e t_{1/2}^5 e^2 ({}^1A_1) \underline{p}\sigma^2 E \rangle = \sqrt{3/2}$
$\langle t_{1/2}^5 e^3 \underline{p}\sigma^3 A_2 e t_{1/2}^5 e^2 ({}^3A_1) \underline{p}\sigma^2 E \rangle = 1/\sqrt{2}$
$\langle t_{1/2}^5 e^3 \underline{p}\sigma^3 A_2 e t_{1/2}^5 e^2 ({}^1E) \underline{p}\sigma^2 E \rangle = -\sqrt{3}$
$\langle t_{1/2}^5 e^{2/3} A_2 t_2 t_{1/2}^5 e^2 ({}^3A_2)^2 T_1 \rangle = -\sqrt{6}$
$\langle t_{1/2}^5 e^3 \underline{p}\sigma^3 A_2 t_2 t_{1/2}^5 [e^3 \underline{p}\sigma] ({}^3A_1)^2 T_1 \rangle = -\sqrt{6}$
$\langle t_{1/2}^5 e^{2/3} A_2 t_2 t_{1/2}^5 e^{2/4} T_1 \rangle = 2\sqrt{3}$
$\langle t_{1/2}^5 e^3 \underline{p}\sigma^3 A_2 t_2 t_{1/2}^5 [e^3 \underline{p}\sigma] ({}^3A_1)^4 T_1 \rangle = 2\sqrt{3}$

ある。

また、NiOの解析では、基底の原子軌道は非直交系として、重なり積分 S_{σ} , S_{π} , S_s 等を取り入れてあるが、続いて述べるFe₂O₃, NiS, Cu酸化物の解析では、簡単のため、直交系を仮定した。しかし、このことは最終結果にはほとんど影響を及ぼしていない。非直交基底を用いた場合の取り扱いの詳細については、文献(9)を参照されたい。

2.2.3 光電子スペクトルの解析

前節に挙げた式(1)–(3)及び表2.1, 2.2を用いてNiOの価電子帯光電子スペクトルを計算する。

δE_A , δE_B , δE_C 及び移動積分・重なり積分にかかる共通のファクター f をパラメータとして、実験¹²⁾を再現する。ここで、 $f=1$ に対応するのはMattheissら¹¹⁾によって与えられた、バンド構造を再現する移動積分 ($pd\sigma$), ($pd\pi$)など・重なり積分である。Ni原子内のd電子間の交換・クーロン相互作用を表わすRacahパラメータ (B , C) はNi²⁺・Ni³⁺自由イオンのものをそのまま用いた。配位子場理論では、p-d間の共有結合性のために小さくなった B , C を調節可能なパラメータとして用いるが (図2.1の説明参照), クラスタモデルでは、共有結合性による交換分裂の減少は結果として (計算の出力として)現れてくるものであり、入力パラメータとして調節するものではない。一方、等方的なクーロン相互作用 (Racahパラメータ A に相当) は固体内で様々なしゃへいを受け、自由原子の値、(20eVのオーダー)に比べ数分の一に減少する。しゃへいの効果は理論的に計算し難く、 A はスペクトルが実験を再現する様に調節可能なパラメータ (U) として扱う。

表2.3に実験を再現するのに用いたパラメータの値を、図2.1の下部に計算されたスペクトルを示す。有限のクラスタの計算であるため、結果は線スペクトルであるが、これを適当に広がりをもたせ実験と比較する。サテライト領域も含めて、実験との一致は満足のいくものになっている。

光電子放出の終状態を様々な電子配置に分解したものを図2.2に示す。図2.1上の配位子場理論による解析によれば、低結合エネルギー ($E_B=0-4$ eV) の主バンドはd⁷終状態であるが、クラスタモデルを用いるとd⁸Lが主となっている。逆に、サテライトはd⁷が多く、サテライト構造がシェイク・ダウン型であることがはっきりする。但し、d⁷とd⁸Lの間の混成は非常に大きい。

パラメータ δE_A はd⁷→d⁸LすなわちL→d電荷移動に要するエネルギーで、電荷移動エネルギーと呼ばれ、(後には $\Delta \equiv \delta E_A$ なる記号を用いる)その値は4 eVである。その結果、NiOの基底状態へのd⁸L電子配置の混成の割合は22%となり、これは、中性子回折により求めたNi位置での磁気モーメント1.8 μ_B を説明する。

δE_A , δE_B , δE_C を他のパラメータを用いて表現すると、その物理的意味がはっきりしてくる。d⁸電子配置を基準としたd電子, p電子のイオン化エ

表2.3 NiO及びNiCl₂の光電子スペクトルを再現するために用いたパラメータの値。エネルギーの単位はeV。ここで、 E_p はpバンドの結合エネルギー、 W_p はpバンドのFWHM、 I_p はpバンドの3dに対する相対強度、 G は実験の分解能 (FWHM)、 α は正孔の寿命幅を表わすパラメータ (結合エネルギーを E_B , フェルミ準位を E_F としてFWHM= $\alpha(E_B-E_F)$)。

	NiO	NiCl ₂
ラカー・パラメータ		
Ni ²⁺ B	0.127	
C	0.601	
Ni ³⁺ B	0.138	
C	0.676	
重なり積分・移動積分		
($pd\sigma$)	-1.036	
($pd\pi$)	0.475	
($sd\sigma$)	-1.206	
S_σ	0.0531	
S_π	-0.0305	
S_s	0.0427	
(pps)	0.381	
($pp\pi$)	-0.063	
原子軌道エネルギー		
ϵ_e	5.09	
$\epsilon_e - \epsilon_{t_2}$	-0.5	
ϵ_p	-1.01	
$\epsilon_p - \epsilon_s$	16	11
調節されたパラメータ		
δE_A	4.0	2.5
δE_B	-3.5	-4.0
δE_C	1.0	0.5
E_γ	9.0	9.5
f	1.13	0.95
E_p	4.0	4.3
W_p	2.5	2.8
I_p	0.4	1.8
G	0.9	1.3
α	0.34	0.28

ネルギーを $-\epsilon_d$, $-\epsilon_p$, Ni原子内の2個のd電子間のクーロン反発エネルギーを U , Ni・O原子間のそれを u とすると、 $\delta E_A = \epsilon_d - \epsilon_p + U - u$, $\delta E_B = \epsilon_d - \epsilon_p$, $\delta E_C = \epsilon_d - \epsilon_p + U + U' - 2u$ (U' は2個のO2p正孔間のクーロン・エネルギー)となる。したがって、 $U - u = 7.5$ eVと求まる。 $u \simeq 1$ eVとすれば、 $U \simeq 8$ eVと、NiOにおけるクーロン・エネルギーは非常に大きいことがわかる。

NiCl₂の光電子スペクトル¹³⁾も同様な解析がお

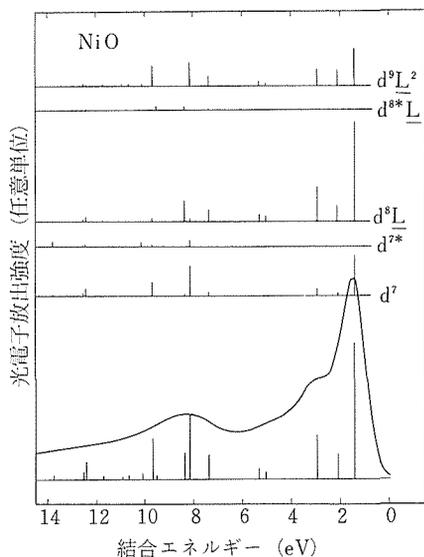


図2.2 NiOの光電子スペクトルの終状態の電子配置への分解。d^{7*}, d^{8*}はd⁷, d⁸電子配置内での配置間相互作用による。

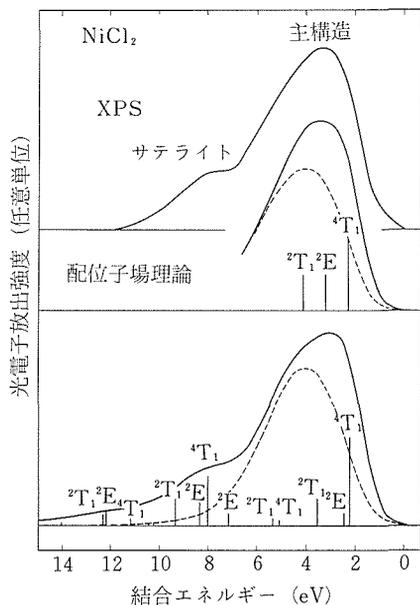


図2.3 NiCl₂の価電子帯XPSスペクトル。実験は文献(13)より。他は図2.1と同様。配位子場理論のパラメータは $\Delta_{CF}=1.13\text{eV}$, $B=0.09\text{eV}$, $C=0.42\text{eV}$ 。

こなわれ、実験がよく再現される。結果を図2.3に、用いたパラメータは表2.3に示す。

2.2.4 共鳴光電子分光

NiOの電子構造の見なおしの最も直接のきっかけとなったのが、序論にも述べた様に、シンクロトロン放射光を用いた共鳴光電子放出の実験¹⁰⁾である。ここでは、クラスター模型に基づいて、Davis-Feldkamp¹⁴⁾の方法を用いて光電子放出断面の光子エネルギー ($h\nu$) 依存性を調べた。その際、 $3p \rightarrow 3d$ 内殻吸収が中間状態 (離散準位)

$$\Psi_m = d_{m0} | \underline{cd}^9 \rangle + d_{m1} | \underline{cd}^{10} \underline{L} \rangle \quad (5)$$

を形成する。ここで \underline{c} は3p内殻正孔を表わす。終状態は連続準位として、光電子e1をあらわに考える。

$$\Psi_{IE} = b_{f0} | d^7 ef \rangle + b_{f1} | d^8 \underline{L} ef \rangle + b_{f2} | d^9 \underline{L}^2 ef \rangle \quad (6)$$

E はイオン化されたクラスターと光電子を併わせた、全系のエネルギーである。

終状態(6)の光電子放出の振幅は

$$D_f(E) = -\pi \sum_v \frac{[\pi/\Gamma_v(E)] [\pi q_v(E) + i]}{[Z_v(E) + i\pi] \pi V_{fv}(E)} \times \sum_f V_{fv}(E) \langle \Psi_{fE} | \Psi_g \rangle \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 $q_v(E)$, $\Gamma_v(E)$, $V_{fv}(E)$ 等の定義は文献(8)を参照されたい。これらの計算

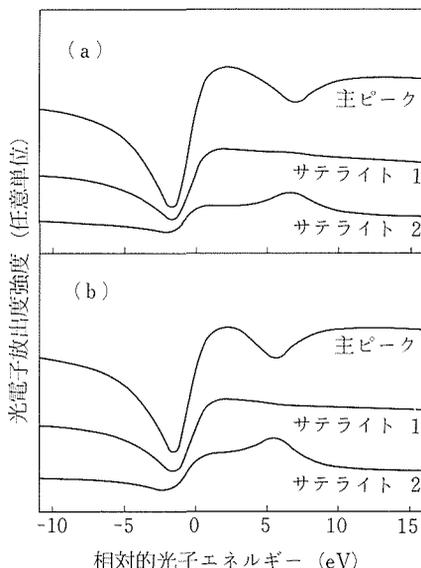


図2.4 NiO(a)及びNiCl₂(b)に対応する光電子スペクトルの強度の光子エネルギー ($h\nu$) 依存性。横軸のゼロはNi3p内殻のしきい値を表わす。サテライトの結合エネルギーは、主ピークに比べ、(a)で7.2, 10.7eV深く、(b)で7.6eV, 9.4eV深い。

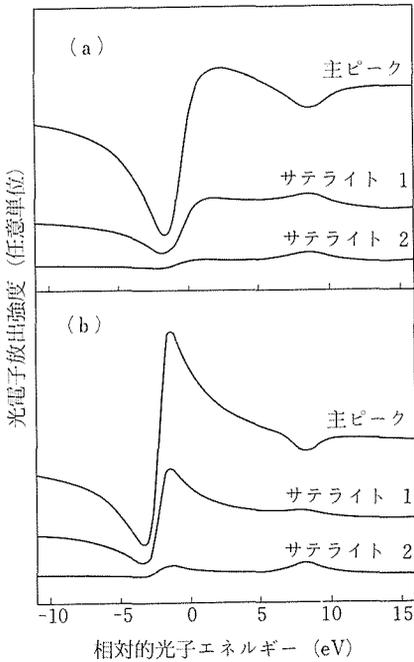


図2.5 図2.4に同じ。ただし、(a)ではNiOに比べ、よりイオン性を大きく ($\delta E_A = 7 \text{ eV}$)、(b)では空いたd軌道の数を増やし、 Fe^{2+} 化合物をシミュレートしている。

は $3p \rightarrow 3d$ 光吸収、中間状態(5)の終状態(6)へのオージェ崩壊の行列遷素を正確に求める必要があり、大きな労力を要する。そこで、ここでは、 d^8 , $d^9 \underline{L}$, cd^9 等の電子配置それぞれに1個の項を割り当てるという簡単化をおこなった。

詳細は文献(8)にゆずり、ここでは結果だけを図2.4、図2.5に示す。NiO、 NiCl_2 に対応するパラメータを用いた図2.4は、実際に、 $3p \rightarrow 3d$ 吸収のしきい値付近で、主ピークが強度が減り、サテライトが増大している。図2.5では、3d元素の原子番号の変化により、共鳴の様子が変化することを再現している。共鳴の強さが、原子番号の減少とともにサテライトから主ピークへ移っていくのが、イオン性の増大 (δE_A の増大) と空いたd軌道数の増大で説明されている。

2.2.5 光吸収スペクトルとバンド・ギャップの起源

まず、基礎吸収端 (バンド・ギャップ吸収端) より低エネルギー側に現れる弱く鋭い吸収、すなわち、 Ni^{2+} イオン内の双極子禁制 $d \rightarrow d$ 遷移について述べる。この遷移は配位子場理論が最も成功を収めたもので、繰り返し述べるように、d軌道

が配位子と混成することにより、Racahパラメータが減少し、d軌道の結晶場分裂がおこなうことが説明されてきた。そして、新しいRacahパラメータと結晶場分裂の大きさを調節可能パラメータとして、光吸収スペクトルをfitさせてきた。クラスター模型では、Racahパラメータの減少と結晶場分裂は、 d^n 電子配置にわずかに $d^{n+1}\underline{L}$ 電子配置がp-d混成により混った結果の「見かけ上」のものとして説明する。混成が小さい場合はクラスター模型、配位子場理論ともに同じ結果を与えるものと考えられるが、混成が大きくなると、配位子場理論は次第に破綻する。(極端な場合として、 d^n よりも $d^{n+1}\underline{L}$ の比重が大きくなると配位子場理論は定性的にも電子状態を正しく記述できない。固体中の d^n イオンがイオン化され形式的に「 d^{n-1} 」になった場合がこれに当たる。すなわち、Ni, Cu等の化合物ではこの「 d^{n-1} 」は本当の d^{n-1} ではなく主に $d^n \underline{L}$ である。高温超伝導中のドーパされた正孔がその例である。)

クラスター模型での $d \rightarrow d$ 励起状態は、式(1)の形の状態を様々な対称性の電子状態について求めればよい。それぞれの状態はいずれも、 d^8 に少し $d^9 \underline{L}$ が混ざったものであるが、異なる対称性のため、混成によるエネルギー・シフトも異なる。図2.6に、クラスター模型での光吸収遷移の模式的エネルギー準位図を示す。式(1)に対応する様々な対称性の状態 (基底関数及びハミルトニアン) を表2.4に挙げる。

図2.7には、NiOの光吸収スペクトル¹⁵⁾とクラスター計算及び配位子場理論による計算の結果を比較する。両理論の結果は互いに似通っており、配位子場理論が光電子スペクトルの説明ができなかったことを考えると、クラスター模型は、光電子・光吸収共に同じ枠組の中で統一的に説明する、より進んだ理論であると言ってよい。但し、ここで、移動積分・重なり積分にかかるファクター f を、光電子の時の値 $f=1.13$ に比べ $f=1.6$ と大きくとっている。これは、光電子の終状態に比べ、 $d \rightarrow d$ 遷移の終状態が電子を1個多く持ち、そのためにd軌道が空間的に広がっているためと思われる。しかし、クラスター計算は、 B, C は Ni^{2+} 自由イオンのもの、 $\Delta_{CF}=0$ としたことを再び強調しておく。

次に、クラスター内での $p \rightarrow d$ 電荷移動に対応

表2.4 NiOの基底状態及びd→d励起状態に対応する(NiO₆)¹⁰⁻クラスターの基底関数とハミルトニアン of 行列要素。 $K=E_8(43+\frac{5}{9})B-(21+\frac{7}{9})C$, $L=E_8+\delta E_A$, $L'=L+\epsilon_p-\epsilon_s$ 。ここで, $E_8=\langle d^8 | H | d^8 \rangle$ 。他は表2.3と同じ。

(a) ${}^3A_{2g}$ 対称性
$\varphi_1 = t_2^5 e^{23} A_2 \rangle$, $\varphi_2 = t_2^5 e^3 \underline{p} \sigma^3 A_2 \rangle$, $\varphi_3 = t_2^5 e^3 \underline{s}^3 A_2 \rangle$ $H_{1,1} = K - 50B + 21C$, $H_{2,2} = L$, $H_{3,3} = L'$ $H_{1,2} = \sqrt{2} v \sigma$, $H_{1,3} = \sqrt{2} v_s$
(b) ${}^3T_{2g}$ 対称性
$\varphi_1 = t_2^5 e^{33} T_2 \rangle$, $\varphi_2 = t_2^5 e^4 \underline{p} \sigma^3 T_2 \rangle$, $\varphi_3 = t_2^5 e^3 \underline{p} \pi^3 T_2 \rangle$ $\varphi_4 = t_2^5 e^4 \underline{s}^3 T_2 \rangle$ $H_{1,1} = K - 50B + 21C + \Delta$, $H_{2,2} = L + \Delta$, $H_{3,3} = L - \delta$ $H_{4,4} = L' + \Delta$, $H_{1,2} = v \sigma$, $H_{1,3} = v \pi$ $H_{1,4} = v_s$
(c) ${}^1T_{1g}$ 対称性
$\varphi_1 = t_2^5 e^{31} T_1 \rangle$, $\varphi_2 = t_2^5 e^4 \underline{p} \sigma^1 T_1 \rangle$, $\varphi_3 = t_2^5 e^3 \underline{p} \pi^1 T_1 \rangle$ $\varphi_4 = t_2^5 e^4 \underline{s}^1 T_1 \rangle$ $H_{1,1} = K - 38B + 23C + \Delta$, $H_{2,2} = L + \Delta$, $H_{3,3} = L - \delta$ $H_{4,4} = L' + \Delta$, $H_{1,2} = v \sigma$, $H_{1,3} = v \pi$ $H_{1,4} = v_s$
(d) ${}^3T_{1g}$ 対称性
$\varphi_1 = t_2^5 e^{33} T_1 \rangle$, $\varphi_2 = t_2^5 e^{43} T_1 \rangle$, $\varphi_3 = t_2^5 e^4 \underline{p} \sigma^3 T_1 \rangle$ $\varphi_4 = t_2^5 e^3 \underline{p} \pi^3 T_1 \rangle$, $\varphi_5 = t_2^5 e^4 \underline{p} \pi^3 T_1 \rangle$, $\varphi_6 = t_2^5 e^4 \underline{s}^3 T_1 \rangle$ $H_{1,1} = K - 38B + 21C + \Delta$, $H_{2,2} = K - 47B + 21C + 2\Delta$, $H_{3,3} = L + \Delta$ $H_{4,4} = L - \delta$, $H_{5,5} = L + \Delta - \delta$, $H_{6,6} = L' + \Delta$ $H_{1,2} = 6B$, $H_{1,3} = v \sigma$, $H_{1,4} = v \pi$ $H_{1,6} = v_s$, $H_{2,5} = \sqrt{2} v \pi$
(e) ${}^1T_{2g}$ 対称性
$\varphi_1 = t_2^5 e^{31} T_2 \rangle$, $\varphi_2 = t_2^4 e^{41} T_2 \rangle$, $\varphi_3 = t_2^5 e^4 \underline{p} \sigma^1 T_2 \rangle$ $\varphi_4 = t_2^5 e^3 \underline{p} \pi^1 T_2 \rangle$, $\varphi_5 = t_2^5 e^4 \underline{p} \pi^1 T_2 \rangle$, $\varphi_6 = t_2^5 e^4 \underline{s}^1 T_2 \rangle$ $H_{1,1} = K - 42B + 23C + \Delta$, $H_{2,2} = K - 41B + 23C + 2\Delta$, $H_{3,3} = L + \Delta$ $H_{4,4} = L - \delta$, $H_{5,5} = L + \Delta - \delta$, $H_{6,6} = L' + \Delta$ $H_{1,2} = 2\sqrt{3}B$, $H_{1,3} = v \sigma$, $H_{1,4} = v \pi$ $H_{1,6} = v_s$, $H_{2,5} = \sqrt{2} v \pi$
(f) 1E_g 対称性
$\varphi_1 = t_2^6 e^{21} E \rangle$, $\varphi_2 = t_2^4 e^{41} E \rangle$, $\varphi_3 = t_2^6 e^3 \underline{p} \sigma^1 E \rangle$ $\varphi_4 = t_2^6 e^4 \underline{p} \pi^1 E \rangle$, $\varphi_5 = t_2^6 e^3 \underline{s}^1 E \rangle$ $H_{1,1} = K - 42B + 23C$, $H_{2,2} = K - 41B + 23C + 2\Delta$, $H_{3,3} = L$ $H_{4,4} = L + \Delta - \delta$, $H_{5,5} = L'$, $H_{1,2} = -2\sqrt{3}B$ $H_{1,3} = \sqrt{2} v \sigma$, $H_{1,5} = \sqrt{2} v_s$, $H_{2,4} = \sqrt{2} v \pi$
(g) ${}^1A_{1g}$ 対称性
$\varphi_1 = t_2^6 e^{21} A_1 \rangle$, $\varphi_2 = t_2^4 e^{41} A_1 \rangle$, $\varphi_3 = t_2^6 e^3 \underline{p} \sigma^1 A_1 \rangle$ $\varphi_4 = t_2^6 e^4 \underline{p} \pi^1 A_1 \rangle$, $\varphi_5 = t_2^6 e^3 \underline{s}^1 A_1 \rangle$ $H_{1,1} = K - 34B + 25C$, $H_{2,2} = K - 32B + 26C + 2\Delta$, $H_{3,3} = L$ $H_{4,4} = L + \Delta - \delta$, $H_{5,5} = L'$, $H_{1,2} = \sqrt{6}(2B + C)$ $H_{1,3} = \sqrt{2} v \sigma$, $H_{1,5} = \sqrt{2} v_s$, $H_{2,4} = \sqrt{2} v \pi$

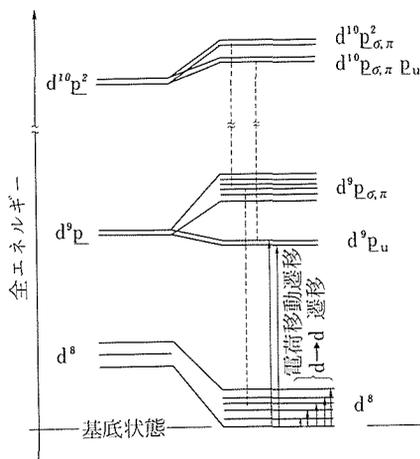


図2.6 (NiO₆)¹⁰⁻クラスターの模式的エネルギー準位。

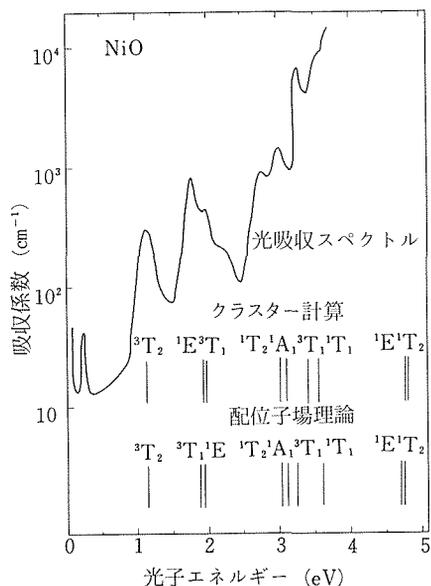


図2.7 NiOのd→d光吸収の実験(文献(15))とクラスター及び配位子場理論計算の比較。後者の計算に用いたパラメータは $\Delta_{CF}=1.13\text{eV}$, $B=0.115\text{eV}$, $C=0.542\text{eV}$ 。

する光吸収遷移のエネルギーを考える(図2.6)。式(1)に現れる L はNiから見てdと同じ対称性をもつ分子軌道であったが、双極子許容 $P \rightarrow d$ 遷移で生じる配位子正孔 L はP的対称性を持たなければならない。これを図2.6で、(d対称性をもつ p_{σ} , p_{π} に対し) p_u と記した。従って、 $P \rightarrow d$ 光吸収の終状態は、次の様になる。

$$\Psi_f = e_{r0} | t_2^6 e^3(^2E) p_u \rangle$$

$$\begin{aligned} &+ e_{r1} | t_2^6 e^4 p_{\sigma} (^2E) p_u \rangle \\ &+ e_{r2} | t_2^6 e^4 s (^2E) p_u \rangle \\ &\approx | t_2^6 e^3 (^2E) p_u \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

上で求めたパラメータを代入すると、そのエネルギーは基底状態の6~7eVになる。したがって、これをNiOの4eVのバンド・ギャップ吸収端に同定することは無理があると考えられる。

NiOの4eVの吸収端の起源については、20年以上にわたっていろいろな議論があった。有力なものとしては、Ni原子内の3d→4s吸収、Ni原子間のd→d吸収及び1個のクラスターを考えた酸素P→Ni3d吸収で、とくに3d→4sを支持する研究者が多かった。後者は、クラスター計算によれば可能性は低いことがわかった。しかも、3d→4s, P→3dともにNi原子を複数個必要としないモデルは、 $Mg_{1-x}Ni_xO$ の光吸収端がxの小さい領域で6eVもあること¹⁶⁾と矛盾する。そこで、我々はNi原子間(Ni-Oクラスター間と言った方が適切)のd→d遷移が吸収端の起源であると考えた。ここで、始状態のdは我々のクラスター解析によればむしろP状態である。従ってNi原子間d→d遷移は酸素・Ni原子間のP→d成分がほとんどで、大きな振動子強度をもつことが期待される。このようなクラスター間のP→d遷移のエネルギーは、下記の逆光電子スペクトルの計算結果から求められ、約5eVとされる。従って、これをバンド・ギャップ吸収と同定してよさそうである。

2.2.6 逆光電子スペクトル

逆光電子放出の終状態(空いたd軌道に電子が1個付け加わった状態)は、

$$\begin{aligned} \Psi_f &= c_{r0} | t_2^6 e^3 (^2E) \rangle + c_{r1} | t_2^6 e^4 p_{\sigma} (^2E) \rangle \\ &+ c_{r2} | t_2^6 e^4 s (^2E) \rangle \\ &\approx | t_2^6 e^3 (^2E) \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

で与えられる。再び、上で求めたパラメータを代入すると、そのエネルギーは基底状態より5~7eV上と求まる。(9)では余分な電子が系に付け加わっているため、さらにかなり大きなエネルギー緩和が起こるとすると、フェルミ準位より4eV付近に空いたd準位が見えると考えてよい。詰まったp-d単位はフェルミ準位に近いから、2つのクラスター間を電子を移動させるのに約4eVのエネルギーを要する。これは、とりもなおさず、バンド・ギャップの定義(離れた位置に電子・正孔対をつくるのに要するエネルギー)であるから、

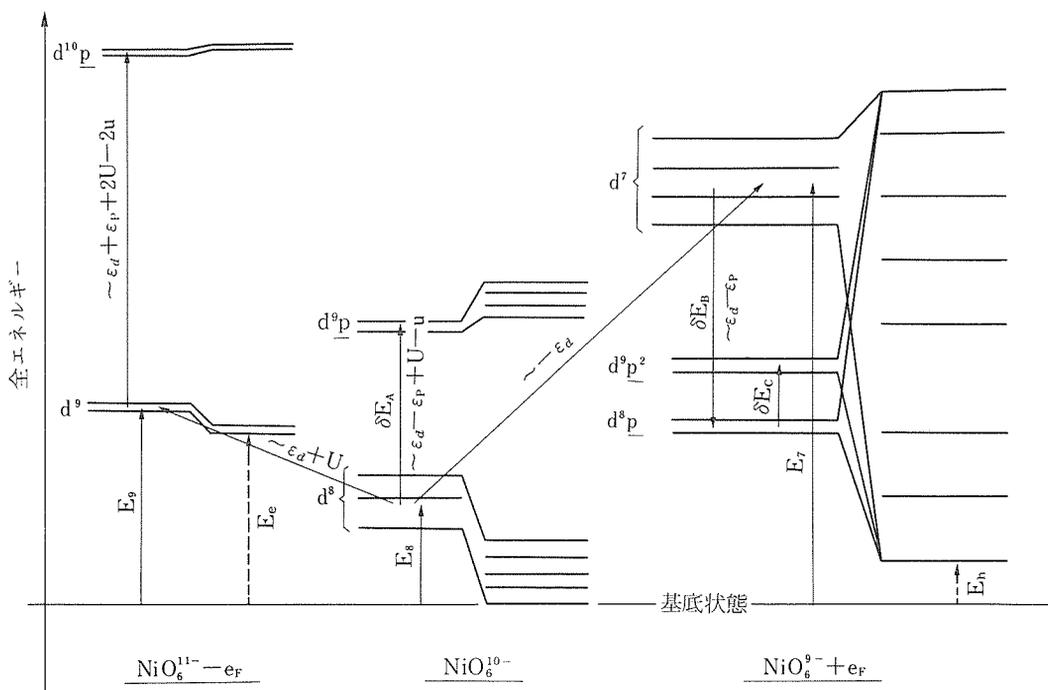


図2.8 NiO₆クラスターの模式的エネルギー準位図。図の中央はクラスターの電荷を保存した光吸収遷移、右は光電子放出、左は逆光電子放出後の終状態を示す。e_Fはフェルミ準位上の電子をあらわす。

クラスター間の p → d 遷移に 4 eV 吸収端を同定できる。図2.8に、光吸収、光電子放出、そして逆光電子放出を表わすクラスターのエネルギー準位を示す。図の、最小エネルギーの正孔と最小エネルギーの電子をつくるのに要するエネルギーの和 E_n + E_e がバンド・ギャップのエネルギーである。

我々がNiOについての本研究をおこなったとき、信頼できる逆光電子スペクトルは存在しなかったが、その後、光電子・逆光電子分光を同一のNiO単結晶試料についておこない、4.3eVのギャップが存在することを示した実験が発表された。¹⁷⁾我々は、本質的には光電子スペクトルの解析のみから他の様々なタイプの励起エネルギーを予測したわけで、クラスター模型がNiOの様な電子相関の強い系に適していることが明らかであろう。

2.3 Fe₂O₃, Fe_xOの光電子分光^{18,19)}

2.3.1 緒言

上記のNiOの結果をさらに発展させるには、まず最初に2つの方向が考えられる。一つは配位子

酸素から他の元素に変えることで、これは次の節で述べるNiSに対応する。ここでは、遷移金属をNiからFeに変えた研究について述べる。NiOの研究から、異った化合物に対する電子構造の系統的な変化が予言されている。その最も重要なものは、p → d 電荷移動エネルギー (δE_A 又は Δ) の変化によりもたらされる変化であろう。すなわち、基底状態での共有結合性の変化、光電子スペクトルの変化、エネルギー・ギャップの変化がもたらされる。さらに重要なことは、エネルギー・ギャップがゼロになると、系が絶縁体から金属へと転移することである。²⁰⁾その典型的な例が、次節で述べるNiO → NiSにおける金属状態の出現である。

本節では、Fe酸化物の電子構造がNiOと定性的に同じく電荷移動型 (p-dギャップを持つ) 絶縁体であることを光電子分光実験及び実験結果のクラスター模型の解析を通じて明らかにする。そして、Ni → Feと進むに従って化学的な傾向として予想される、d と p の共有性の減少が実際明らかにされる。また、preliminaryな結果として、MnOがさ

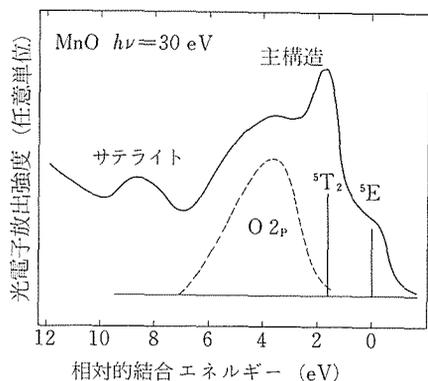


図2.9 MnOの価電子帯紫外線光電子(UPS)スペクトルと、その配位子場理論に基づく同定。²¹⁾

らに共有結合性の小さい(イオン性の強い)、電荷移動型とモット・ハバード型の境界領域に位置する化合物であることが得られていることを記しておく。

図2.9は Fe_2O_3 と同じ電子配置(d^5)をもつMnOの光電子スペクトルの配位子場理論による解析結果である。²¹⁾ Fe_2O_3 も以下に見る様に似たスペクトルを示し、配位子場理論によって同様な同定がなされている。以下では、これを共鳴光電子分光実験及びクラスター模型による解析から、NiOと同様な新しい同定を試みる。

2.3.2 実験方法

XPS・UPS及びX線励起オージェ・スペクトルは、到達真空度約 1×10^{-10} Torrをもつ光電子スペクトロメータ(真空排気系:日本真空製,電子エネルギー分析器・X線及び紫外線光源:米国Physical Electronics製)を用いて測定した。X線源は $\text{MgK}\alpha$,紫外線はHe希ガス共鳴線(He I, He II)である。共鳴光電子分光は東京大学物性研究所の軌道放射物性研究施設ビームライン2番の光電子分光装置を用いた。 $\text{Fe}3p$ 吸収領域の吸収スペクトルは光電子収量モードによって測定した。

試料は焼結体(Fe_2O_3 , Fe_xO)及び化学輸送法によって作られた単結晶(Fe_2O_3)を用いた。 Fe_xO はFe欠陥($0.85 \leq x \leq 0.95$)により、良い電気伝導を示す。単結晶 Fe_2O_3 は良い絶縁体で、チャージ・アップによる結合エネルギーのシフトが見られたので、これを補正した。焼結体 Fe_2O_3 はチャージ・アップを防ぐために還元処理を行い、伝導性を良くした。

試料表面の清浄化は、スペクトロメータの真空中で、ダイヤモンドやすりにより表面を削り取ることによっておこなった。従来の酸化物の光電子分光実験では、酸化物が表面の酸化による汚染が少いために、慎重な表面処理がおこなわれていないものが多かった。光電子の自由行程の比較的長いXPSでは問題は少ないが、表面敏感なUPSでは汚染の影響の見られるものも多い。ダイヤモンドやすりによる方法は、比較的簡便に清浄表面を確実に得られる点ですぐれている。

2.3.3 実験結果

Fe_2O_3 のUPSからXPSに至る様々な光エネルギーに対する価電子帯光電子スペクトルを図2.10に示す。図から、結合エネルギー13eV付近のサテライトがXPSに対して強度を増していることがわかり、これが主構造に比べd成分を多く含むことが示唆される。このことをさらに直接的に示すのが図2.11の共鳴光電子スペクトルである。図2.12は、一定の結合エネルギーでのスペクトル強度の変化を光エネルギーの関数としてプロットしたものである(定始状態(CIS)スペクトル)。 $\text{Fe}3p \rightarrow 3d$ 内殻吸収領域で最も顕著な共鳴増大を示すのがサテライトであることがわかり、サテライトを d^4 終状態、主構造を d^5L 終状態と同定するのが

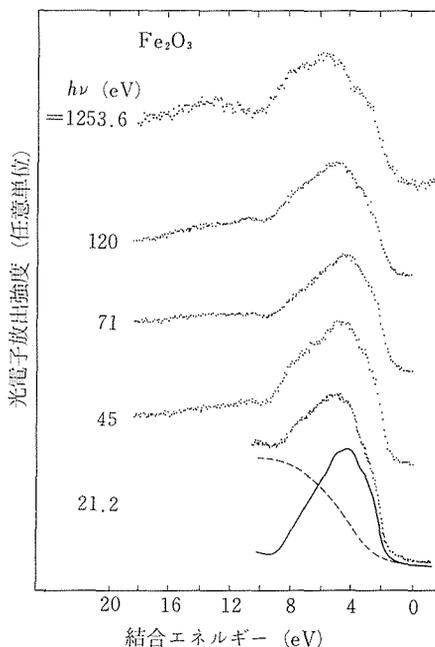


図2.10 Fe_2O_3 の価電子帯光電子スペクトル。

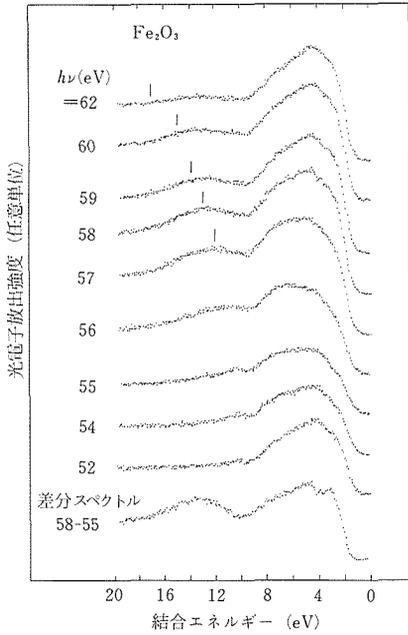


図2.11 Fe_2O_3 の価電子帯共鳴光電子スペクトル。 $h\nu > 57\text{eV}$ に対するたて棒は $\text{FeM}_{2,3}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ オージェ・ピークの予想される位置を示す。下の差分スペクトルは、 $\text{Fe}3d$ 部分状態密度を与える。

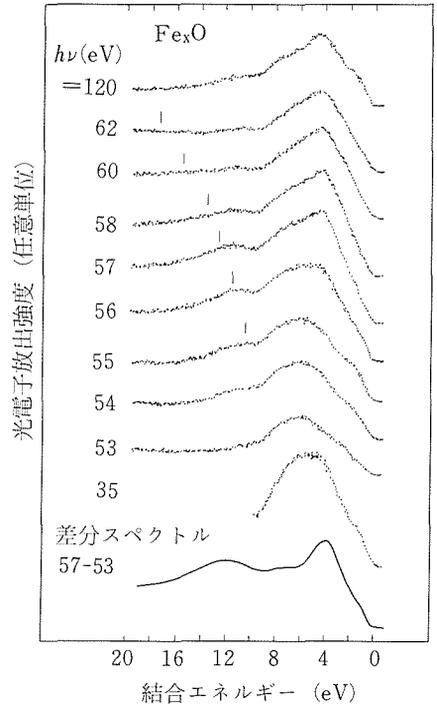


図2.13 Fe_xO の価電子帯共鳴光電子スペクトル。他は図2.11に同じ。

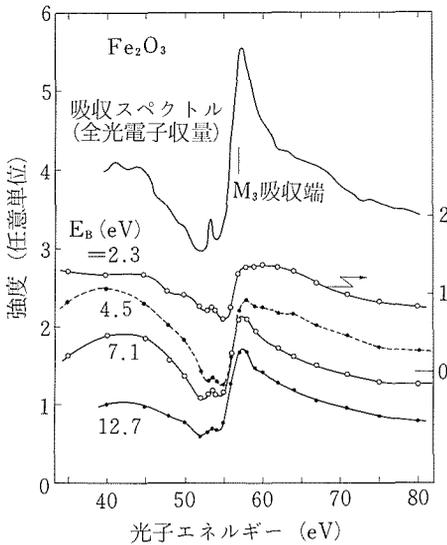


図2.12 Fe_2O_3 価電子帯の定始状態 (CIS) スペクトル。

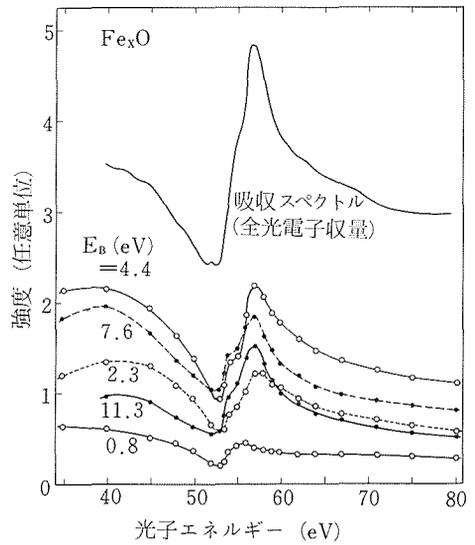


図2.14 Fe_xO 価電子帯のCISスペクトル。

もってもらいたいことがわかる。

Fe_xO ($x \approx 0.95$) に対する共鳴光電子スペクトルと CIS スペクトルを図2.13, 図2.14に示す。 Fe_xO は $x \approx 1$ とすれば鉄は Fe^{2+} (d^6) であり, NaCl 型結晶構造をもつことから NiO と直接比較すべきものである。しかし, d^6 電子配置からの光電子放出の複

雑さから(すなわち, d^5 終状態における配置間相互作用の重要性) から, 光電子スペクトルのクラスターモデルによる解析は手をつけていない。従って, d^5, d^6L の終状態における分布は共鳴光電子分光に頼る他ないが, 図2.13, 図2.14からわかる様に, サテライトが d^5 , 主構造が d^6L を主な終状態として

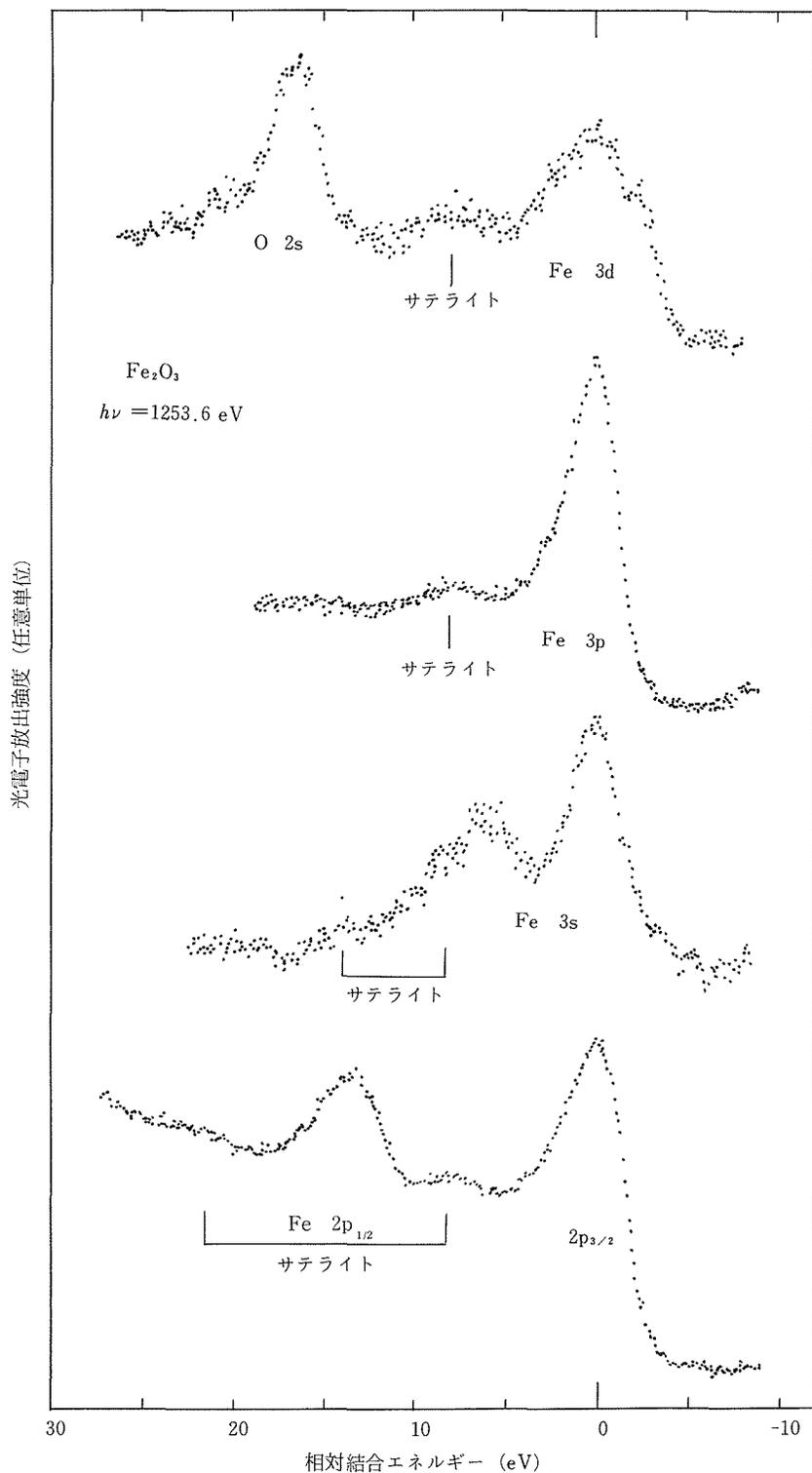


図2.15 Fe_2O_3 の価電子帯・内殻準位のXPSスペクトル。

含むことが示される。従って、FeOもNiOと同様に電荷移動型絶縁体に分類されると考えられる。

光電子スペクトルにおけるサテライト構造は内殻準位においても観測されてきた。Fe₂O₃のFe3p, 3s, 2p内殻準位のサテライト構造を図2.15に示す。価電子帯と似た相対位置・相対強度でサテライトが現れていることは、逆にFe3d電子が内殻電子と大きく異なる局在性を持つことを示している。(Fe3s内殻の主ピークの～6 eVの分裂は、いわゆる交換分裂である。)また、価電子帯のサテライト構造がシェイク・ダウン型であることから、内殻のそれもシェイク・ダウン型で、主ピークが $\bar{c}d^6 L$ 、サテライトが $\bar{c}cd^6$ 電子配置であること結論される。(ここで、 \bar{c} は内殻正孔を表わす。)

1個の内殻正孔を始状態として2個の正孔を終

状態とするオージェ電子遷移も電子構造、とくに2電子間の相関を反映する。Fe2p_{3/2}内殻を始状態にする FeL₃ M_{2,3}M_{2,3}・L₃M_{2,3}M_{4,5}・L₃M_{4,5}M_{4,5} (M_{2,3}=3p_{3/2,1/2}, M_{4,5}=3d_{5/2,3/2})オージェ・スペクトルを図2.16に示す。配位子からdへの電荷移動を考えない従来の解析によると、終状態での2個の(d)の正孔間のクーロン・エネルギーUは、L₃M_{4,5}M_{4,5}スペクトルより

$$U = E_B(2p, 3d^5) - E_{kin}^A - 2E_B(d^4) \quad (10)$$

を使ってU≒1 eVと求まる。ここでE_Bは結合エネルギー、E_{kin}^Aはオージェ電子の(フェルミ準位から測った)運動エネルギーを表わす。U≒1 eVは1電子的なバンド理論で求まるFe3dバンド幅と同程度であり、バンド・ギャップ(2～2.7eV)よりも小さく、Fe₂O₃がモット絶縁体であることと

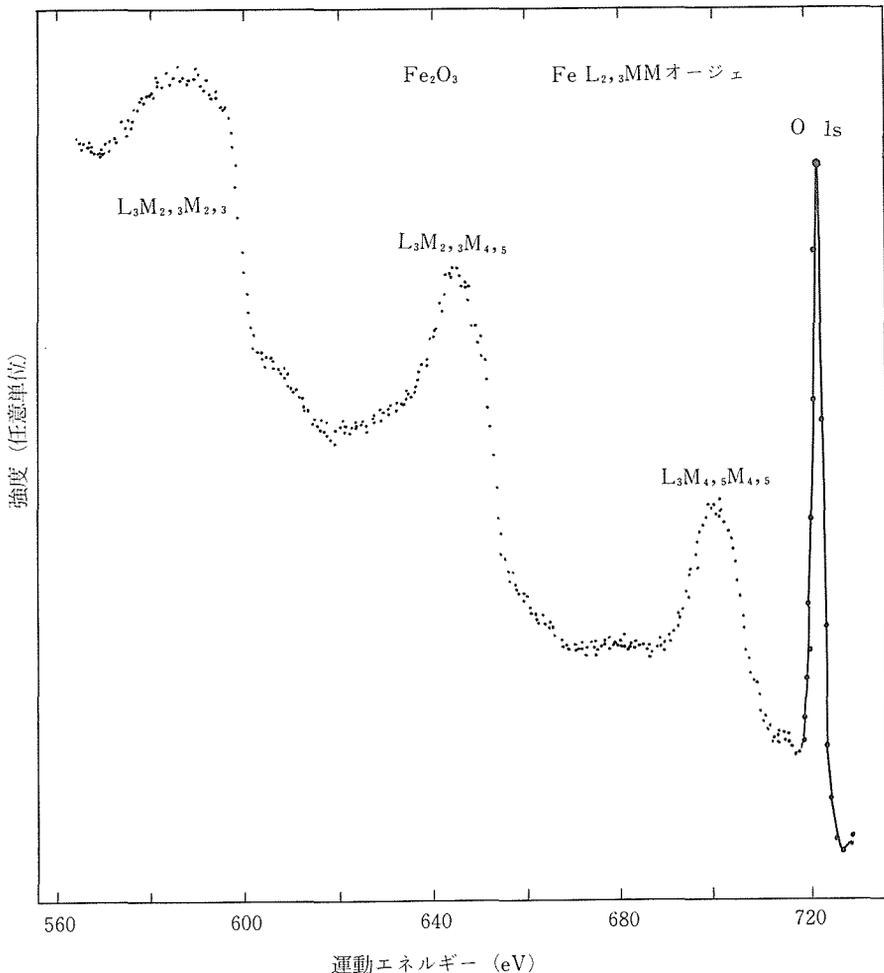


図2.16 Fe₂O₃のFeL_{2,3}MMオージェ・スペクトル。

矛盾する。L→d 電荷移動を始状態・終状態両方
で考えると、式(10)は次式で置き換えられる。

$$U_{\text{eff}} = E_B(2p3d^6L) - E^A_{\text{kin}} - 2E_B(L) \quad (11)$$

ここでUの替りにU_{eff}としたのは2個の配位子正
孔L間のクーロン・エネルギーを表わしている。
すると、U_{eff}≒1eVとなり、物理的にもつともら
しい。従って、1正孔状態(始状態)では1個の
L→d 電荷移動、2正孔状態(終状態)では2個
のL→d 電荷移動が起こり、Fe位置にできた正孔
は絶縁体のFe₂O₃においても完全にしゃへいされ
ることが示唆される。

2.3.4 クラスタモデルによる解析

NiOの場合と同様に、(FeO₆)⁹⁻クラスタを用
いて、光電子スペクトルの解析をおこなった。
α-Fe₂O₃は六方晶系のコランダム型結晶構造を持
つが、FeはOで6配位されており、局所的に立方
対称性をもつFeO₆クラスタを仮定した。

NiOと同様に、基底状態として

$$\Psi_g(^6A_1) = a_0 |t_2^3 e^{26} A_1\rangle + a_1 |t_2^3 e^3 L\sigma^6 A_1\rangle \\ + a_2 |t_2^2 e^2 L\pi^6 A_1\rangle \quad (12)$$

を考える。ここではL≡pで、O2sは省略した。対

応するハミルトニアンは

$$H = \begin{pmatrix} E_5 + \Delta E(^6A_1) & \sqrt{2}v_\sigma & \sqrt{3}v_\pi \\ \sqrt{2}v_\sigma & E_5 + \delta E_A + \Delta E(^5E) & 0 \\ \sqrt{3}v_\pi & 0 & E_5 + \delta E_A + \Delta E(^5T_2) \end{pmatrix} \quad (13)$$

で与えられる。ここで、ΔE(^{2s+1}Γ)はRacahパラ
メータB、Cで表わされるd⁵多重項エネルギーで
ある。また、δE_A≡E(d⁵→d⁶L)。原子軌道は直交
系を仮定した。終状態の基底関数、ハミルトニア
ンの行列要素は表2.5に挙げる通りである。光電子
放出の遷移行列要素を表2.6に示す。NiOの図2.8
に対応するFe₂O₃のエネルギー準位図を図2.17に
示す。

以上の式を用いて、価電子帯XPSスペクトルを
再現したものが図2.18である。ここでは(pdπ)/
(pdσ)=-0.5に固定してfitをおこなった。その結
果、δE_A=3±1eV、δE_B=-5±0.5eV、δE_C=
3±2eV、(pdσ)=-2、(pdπ)=1.5±0.1eVとパ
ラメータ値が評価された。従って、U≒δE_A-δE_B
≒8eVとNiOに近い値が得られる。δE_A≒3eVは
NiOのそれよりも小さいが、これはFeが3価であ
るためL→d 電荷移動エネルギーが減少している

表2.5 Fe₂O₃の基底状態及び光電子放出終状態を表わす(FeO₆)⁹⁻、(FeO₆)⁹⁻
クラスタの基底関数とハミルトニアンの行列要素。ここで、K=
E₅+(15+ $\frac{5}{9}$)B-(7+ $\frac{7}{9}$)C、L=E₅+δE_A+(23+ $\frac{1}{3}$)B-(11+ $\frac{2}{3}$)
C、Δ'=ε(e_g)-ε(t_{2g})、δ=√2[(ppπ)-(ppσ)]、p=E₄+(9+ $\frac{1}{3}$)B+
(4+ $\frac{2}{3}$)C、Q=E₄+δE_B+(15+ $\frac{5}{9}$)B+(7+ $\frac{7}{9}$)C、R=E₄+δE_B+
δE_C+(23+ $\frac{1}{3}$)B+(11+ $\frac{2}{3}$)C。

(a) 基底状態

$$\phi_1 = |t_2^3 e^{26} A_1\rangle, \phi_2 = |t_2^3 e^3(^5E)L\sigma^6 A_1\rangle, \phi_3 = |t_2^2 e^2(^5T_2)L\pi^6 A_1\rangle \\ H_{1,1} = K - 35B, H_{2,2} = L - 35B + 7C, H_{3,3} = L - 35B + 7C - \delta - \Delta' \\ H_{1,2} = \sqrt{2}v_\sigma, H_{1,3} = \sqrt{3}v_\pi$$

(b) ⁵E_g対称性終状態

$$\phi_1 = |t_2^3 e^{15} E\rangle, \phi_2 = |t_2^3 e^2(^6A_1)L\sigma^5 E\rangle, \phi_3 = |t_2^2 e^1(^4T_1)L\pi^5 E\rangle \\ \phi_4 = |t_2^2 e^1(^4T_2)L\pi^5 E\rangle, \phi_5 = |t_2^3 e^3(^5E)L\delta^5 E\rangle \\ H_{1,1} = P - 21B, H_{2,2} = Q - 35B, H_{3,3} = Q - 25B + 6C - \delta - \Delta' \\ H_{4,4} = Q - 17B + 6C - \delta - \Delta', H_{5,5} = R - 35B + 7C, H_{1,2} = v_\sigma \\ H_{1,3} = -\sqrt{3/2}v_\pi, H_{1,4} = -\sqrt{3/2}v, H_{2,5} = -1/\sqrt{2}v_\sigma\pi$$

(c) ⁵T_{2g}対称性終状態

$$\phi_1 = |t_2^3 e^{25} T_2\rangle, \phi_2 = |t_2^3 e^3(^4T_1)L\sigma^5 T_2\rangle, \phi_3 = |t_2^2 e^3(^4T_2)L\sigma^5 T_2\rangle \\ \phi_4 = |t_2^3 e^2(^6A_1)L\pi^5 T_2\rangle, \phi_5 = |t_2^2 e^4(^3T_1)L\sigma^5 T_2\rangle \\ H_{1,1} = P - 21B + \Delta', H_{2,2} = Q - 25B + 6C + \Delta', H_{3,3} = Q - 17B + 6C + \Delta' \\ H_{4,4} = Q - 35B - \delta, H_{5,5} = R - 29B + 12C + \Delta', H_{1,2} = v_\sigma \\ H_{1,3} = -v_\sigma, H_{1,4} = v_\pi, H_{2,5} = -v_\sigma, H_{3,5} = v_\sigma$$

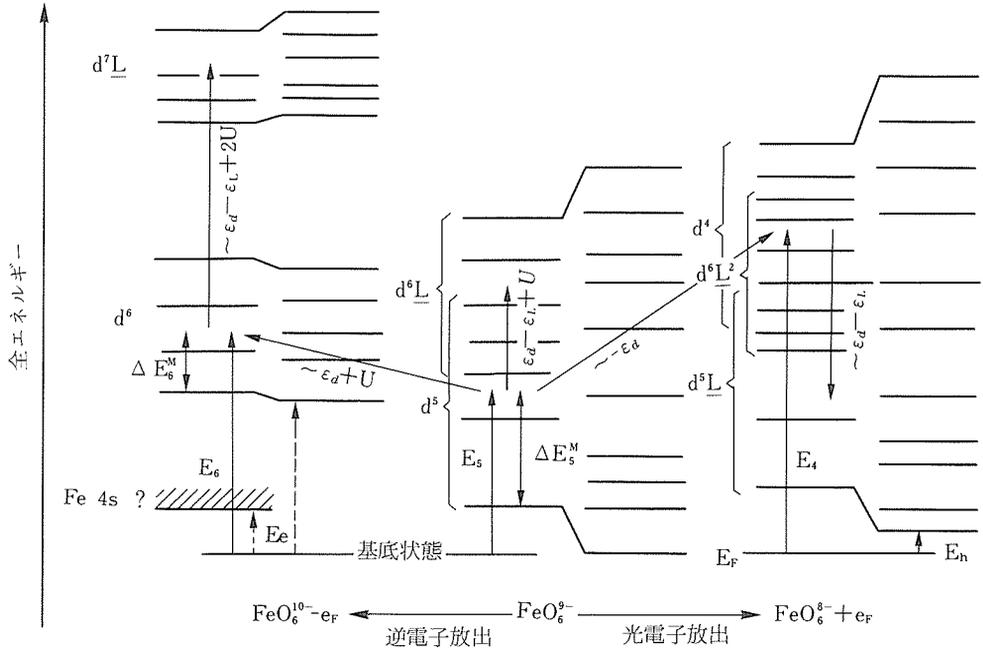


図2.17 FeO₆クラスターの模式的エネルギー準位図。図2.8と同様。Fe4sバンドが最も低い電子追加準位の可能性があることを図左に示す。

表2.6 (FeO₆)⁹⁻クラスターの3d光電子放出の還元遷移行列要素。

$$\begin{aligned} \langle t_{3/2}^2 e^{2e} A_1 || e || t_{3/2}^2 e^{15} E \rangle &= \sqrt{2} \\ \langle t_{3/2}^2 e^3 ({}^5E) L\pi^6 A_1 || e || t_{3/2}^2 e^2 ({}^6A_1) L\sigma^3 E \rangle &= 0 \\ \langle t_{3/2}^2 e^2 ({}^5T_2) L\pi^6 A_1 || e || t_{3/2}^2 e^1 ({}^4T_1) L\pi^5 E \rangle &= -1 \\ \langle t_{3/2}^2 e^2 ({}^5T_2) L\pi^6 A_1 || e || t_{3/2}^2 e^1 ({}^4T_2) L\pi^5 E \rangle &= -1 \\ \langle t_{3/2}^2 e^{2e} A_1 || t_2 || t_{3/2}^2 e^{25} T_2 \rangle &= \sqrt{3} \\ \langle t_{3/2}^2 e^3 ({}^5E) L\sigma^6 A_1 || t_2 || t_{3/2}^2 e^3 ({}^4T_1) L\sigma^5 T_2 \rangle &= \sqrt{3}/2 \\ \langle t_{3/2}^2 e^3 ({}^5E) L\sigma^6 A_1 || t_2 || t_{3/2}^2 e^3 ({}^4T_2) L\sigma^5 T_2 \rangle &= -\sqrt{3}/2 \\ \langle t_{3/2}^2 e^2 ({}^5T_2) L\pi^6 A_1 || t_2 || t_{3/2}^2 e^2 ({}^6A_1) L\pi^5 T_2 \rangle &= 0 \end{aligned}$$

ことによる。従って、FeOではNiOより大きい δE_A が期待される。

図2.17と図2.9を比較すると、主バンドの構造の同定がクラスター模型と配位子場理論では細部にわたってかなり異なることがわかる。例えば、フェルミ準位に最も近い $E_B \sim 2$ eV付近の構造が以前は 5E 終状態に同定されてきたが、今回の同定によれば、 5T_2 と 5E 両方の寄与がある。また、結合エネルギー $-E_B \sim 8$ eVのO2pバンドと同定されていた構造も、大きなd状態の寄与がある。これらのことは、電子配置の同じMnOおよびMnCl₂のスペクトルについても言える。これに関連して、 $E_B \sim 2$ eVの構造がMnCl₂に比べMnOでかなり幅広く

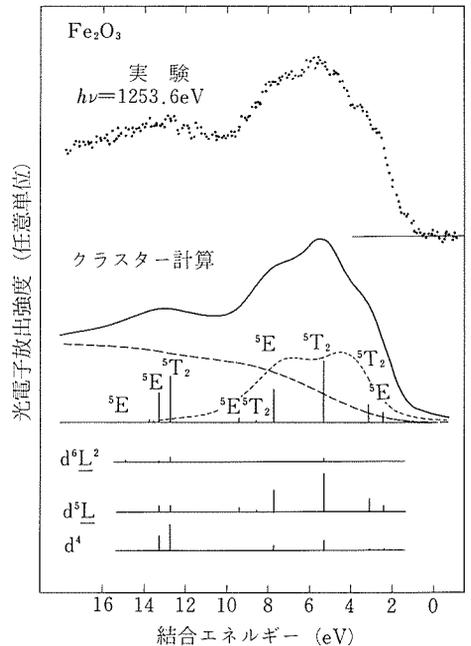


図2.18 Fe₂O₃の価電子帯XPSスペクトルと、そのクラスター模型による再現。点線はO2pバンド、破線はバックグラウンド。下は、終状態の電子配置への分解。

なっていることが指摘され、バンド理論の立場から、Mn原子間のd-d軌道重なりがNaCl型のMnOで大きいことによって説明された。クラスター模型の立場からすると、この構造の幅は 5T_2 と 5E 終状態の分裂の大きさによっており、遷移金属イオン間の相互作用のためではない。

2.4 NiSの光電子分光^{22,23)}

2.4.1 諸言

以上述べて来た様に、NiOを出発点として、遷移金属元素を変えることにより、電子構造が系統的に変化することがわかった。非金属元素を酸素から硫黄に変えたNiSも同様な視点から興味深い。さらに、NiSは高温 ($T > 260\text{K}$) ではパウリ常磁性の金属、低温 ($T < 260\text{K}$) では反強磁性の半導体 (又は半金属) であり両者の間で一次相転移を示す。²⁴⁾Zaanen-Sawatzky-Allenの理論によれば、NiOからNiSに移行することによって電荷移動型ギャップ (S3p-Ni3dギャップ) が消滅する可能性は充分あり、この物質を詳細に調べることは意義深い。

NiSの金属-絶縁体転移機構は、従来から論争的となってきた。すなわち、d電子間の電子相関 U とdバンド幅 W の微妙なバランスにより相転移がおこるとする考え方(モット転移)と、²⁵⁾一電子バンド理論の範囲内で、反強磁性秩序によりバンド・ギャップが生じるとの考え方である。²⁶⁾しかし、NiSが電荷移動型化合物に属することを考えると、両モデルとも金属-絶縁体転移を説明するモデルとしては不十分である。電荷移動型化合物での金属-非金属転移は、電荷移動エネルギー A ($\equiv \delta E_A$) と「バンド」幅との大小関係で決まっており、²⁰⁾ U は金属、非金属のいずれの場合も「バンド」幅に比べて充分大きい。

また、NiSの金属状態自体も興味深いもう一つの問題である。パウリ常磁性を示すのであるから、通常の見方では伝導電子間の相互作用はバンド幅に比べ小さいことになる。これを電荷移動型の大きな U と両立させるには、SのP正孔がキャリアとなっていると考えるのが自然である。一方、大きな U のためNi3d電子は金属状態でもほぼ局在しているが、p-d混成に起因するP正孔との相互作用のため、局在モーメント的な磁性が消失すると考える。

以下では、温度可変光電子分光、共鳴光電子分光、クラスター模型による解析、バンド計算との比較をもとにNiSの電子状態を議論する。

2.4.2 実験方法

実験方法はFe酸化物とほとんど同様である。ただし、低温における測定は、液体窒素溜め先端に試料ホルダーを付ける方式のクライオスタットを用いておこなった。また、試料の導入は、エア・ロックを通して大気中から超高真空中に移送することによってなされ、ベーキングなしで 10^{-10}Torr の超高真空下での測定をおこなえる。NiS試料は熱的に不安定なため、ベーキングなしに超高真空を得られるのは重要なことである。

NiS試料は焼結体ペレット及び比較的大きな粒の集合である多結晶インゴットを用いた。前者は、粒界の不純物(酸化膜)のために、清浄な表面での測定はできず、ここに示すデータはすべて後者の多結晶のものである。

2.4.3 実験結果

Ni3p→3d内殻吸収エネルギー付近の光電子スペクトルを図2.19に示す。フェルミ準位から $E_F \sim 3\text{eV}$ までのピークは従来Niの3dバンドと同等されていたものであるが、図2.19(とくに(b)のCISスペクトル)によれば、Ni3p→3d吸収のおこる $h\nu \sim 65\text{eV}$ 付近で強度が落ちている。逆に $E_F \sim 8\text{eV}$ のサテライトの強度が同じ $h\nu$ で増大している。これは、NiO、 Fe_2O_3 、 Fe_xO と同様に、NiSでもサテライトが d^7 、主構造が d^8L 終状態に対応することを示している。このことは、後述のクラスター計算により確かめられる。

図2.20にスペクトルの温度変化を示す。転移点は $T_1 \sim 260\text{K}$ であるから、室温では高温相、液体窒素温度では低温相となっている。スペクトルを見たところほとんど変化は見られず、変化があったとしても、光電子分光の分解能 ($0.1 \sim 0.3\text{eV}$) 以下のエネルギースケールで変化がおこっていることが推測される。

2.4.4 バンド計算との比較

バンド計算は東京大学物性研究所の寺倉研究室に於いてなされ、実験と比較された。計算方法は、汎密度関数近似によるセルフ・コンシステントな一電子準位の計算であり、線型化されたAPW (augmented plane wave, 補強された平面波) 法によりなされた。高温相に当たるパウリ常磁性の

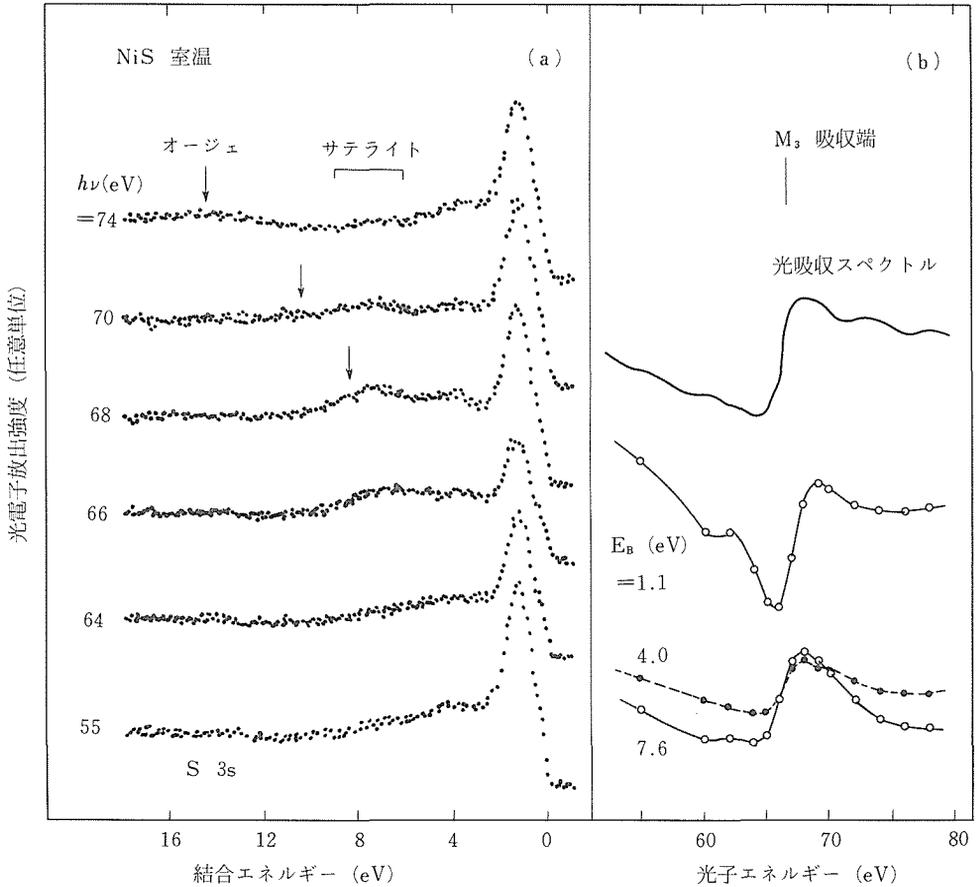


図2.19 NiSの室温における共鳴光電子スペクトル(a), 及びCISスペクトル(b). $h\nu > 67\text{eV}$ に対する矢印は, $\text{NiM}_{2,3}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ オージェ・ピークの予想される位置を示す。 $E_B \approx 14\text{eV}$ にS 3s準位が弱く見える。CISスペクトルのたて棒 (M_3) はNi3p→3d吸収のしきい値。

状態は、通常のスピンのない計算により求まる。ところが低温相の反強磁性状態をスピン偏極した計算により出すことは非常に困難であった。すなわち、反強磁性状態から出発しても、セルフコンシステントなループを回るうちに磁気モーメントは消滅してしまう。有限なモーメントを出すために、人為的に格子定数を実際より拡大したり、外部磁場をかけたり、Niサイトでの交換エネルギーを自由Ni²⁺イオンの値に固定したりしたが、得られたモーメントはそれでも実験値の約半分の約 $1 \mu_B$ がせいぜいであった。このことは、NiSの反強磁性が、遍歴的なNi3d電子を仮定するバンド理論では説明できないことを意味していると考えられる。実際、以下に示す様に、局在モーメントから出発したクラスターモデルでは実験と合う $\sim 1.7 \mu_B$ のモーメントが求まる。

図2.21に、バンド計算で求めた常磁性、反強磁性状態の状態密度 (及び部分状態密度) を示すこれを実験と比較するために、 $h\nu = 64\text{eV}$ に対する各原子軌道の光電子放出断面積、装置の分解能、正孔の寿命広がり、及び2次電子によるバックグラウンドを考慮して光電子スペクトルをシミュレートしたのが図2.20の下である。ここで、反強磁性状態の計算結果は、Niサイトでの交換ポテンシャルをNi²⁺イオンの値に固定して得たものである。常磁性状態については、サテライトを除いて、実験と計算の一致はよい様に見える。ところが、反強磁性状態の計算では、Ni3dバンドの交換分裂 (約2 eV) により、 $E_B \approx 2\text{eV}$ のピークが大きく変形し、つぶれてしまっている。実験的にはこのような変化は観測されない。従って、パウリ常磁性における実験と計算の一致も偶然であると考

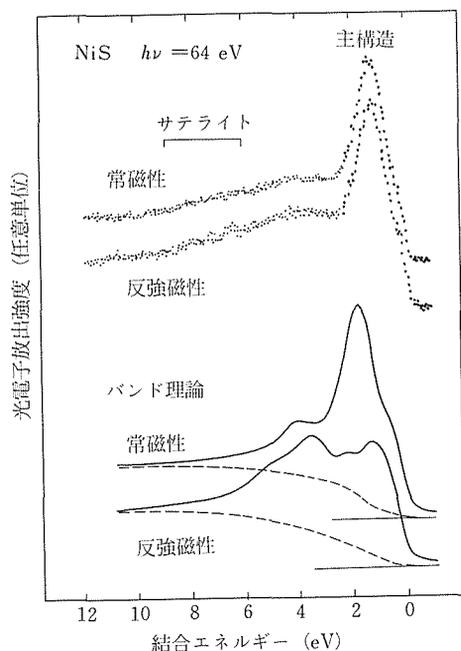


図2.20 NiSの室温(パウリ常磁性)及び低温(反強磁性)での光電子スペクトル及び、これらのバンド計算との比較。破線は2次電子によるバックグラウンド。

えるべきであろう。

また、図2.21からもわかるように、反強磁性状態でバンド・ギャップが形成される兆候はほとんどなく、バンド模型に基いた反強磁性秩序によるギャップの形成²⁶⁾の可能性は否定される。(以前の計算²⁶⁾で反強磁性状態でギャップが出たと主張されたのは、ブリルアン域全域について調べた結果ではない。また、ポテンシャルも非常に近似的なものでももちろんセルフコンシステントでもない。)

2.4.5 クラスタモデルによる解釈

上記の通り、NiSの電子構造は一電子的なバンド理論では記述できず、電子相関が重要であることが示唆される。そこで、NiOと同様の局所的なクラスタモデルをより遍歴的なNiSに適用し、どこまで実験結果を説明できるかを調べた。スペクトルの温度変化が小さいことは、小さなエネルギー・スケールで金属-絶縁体転移がおこっていることを示しており、クラスタモデルで記述される大きなエネルギー・スケールでの変化は小さいことを示している。従って、パウリ常磁性金属状

態と言えども、光電子スペクトルで見える大局的な電子構造はクラスタモデルで記述できる可能性がある。

まず反強磁性非金属相のNiSを念頭に置きNiOの場合と同様に(NiS₆)¹⁰⁻クラスタを考える。基底状態は、NiOと同様、式(1)で表わされる。光電子放出の終状態も同じく式(2)で表わされる。NiOの場合と全く同様に、光電子スペクトルへのfitをパラメータを調節しておこなった。最もよい一致は $\Delta (\equiv \delta E_A) = 2 \pm 0.3 \text{ eV}$, $\Delta - U (\sim \delta E_B) = -2 \pm 0.3 \text{ eV}$, $\delta E_C = 0.5 \pm 0.5 \text{ eV}$, $(pd\sigma) = -2$ ($pd\pi) = -0.8$ ($sd\sigma) = -1.5 \pm 0.1 \text{ eV}$ なるパラメータ値を用いて得られた。その結果を図2.22に示す。これらの値は、NiOの場合の $\Delta = 4 \text{ eV}$, $\Delta - U \sim -3.5 \text{ eV}$, $(pd\sigma) \sim -1.1 \text{ eV}$ に比べ、Ni-S結合でイオン性が減少し、p-d重なりがやや増大していることを示している。また、 U もNiOに比べやや減少し、酸素に比べS原子が分極しやすく、クーロン力をしゃへいする効果が大きいことを示している。Ni-Sの共有結合性のために、Ni3d電子数がNi²⁺自由イオンの8個から約0.3個増加している。これはNiOの0.2個に比べ大きく、より共有結合性が強いことを示している。d電子数が8.3個であるため、Niサイトの磁気モーメントはNi²⁺の2 μ_B に比べ1.7 μ_B に減少する。これは実験の(1.7 \pm 0.2) μ_B ²⁷⁾とよく一致する。以上の結果から、少なくともNiSの低温相はバンド的でなく局在的なモデルで説明されることがわかった。

2.4.6 金属相の性格

低温相の反強磁性非金属状態はクラスタモデルでよく記述されることがわかったが、光電子スペクトルから見ると、常磁性金属状態も同じくクラスタモデルで記述されているようである。これは、パウリ常磁性が、通常完全に非局在化した(バンド的な)電子によることと矛盾するように思える。しかし、パウリ常磁性・電気伝導に参与するのがフェルミ準位付近(熱エネルギー程度の範囲)にある電子状態であり、一方光電子スペクトルがフェルミ準位より10eV以上離れた電子状態まで見ていることを考えると必ずしも矛盾するものではない。言い換えれば、光電子スペクトルは短い時間スケール($\sim h/E_B$)で、磁性・電気伝導は長い時間スケール($\sim h/kT$)で物性を見ているために、電子の局在性・遍歴性が異って見えても不思議

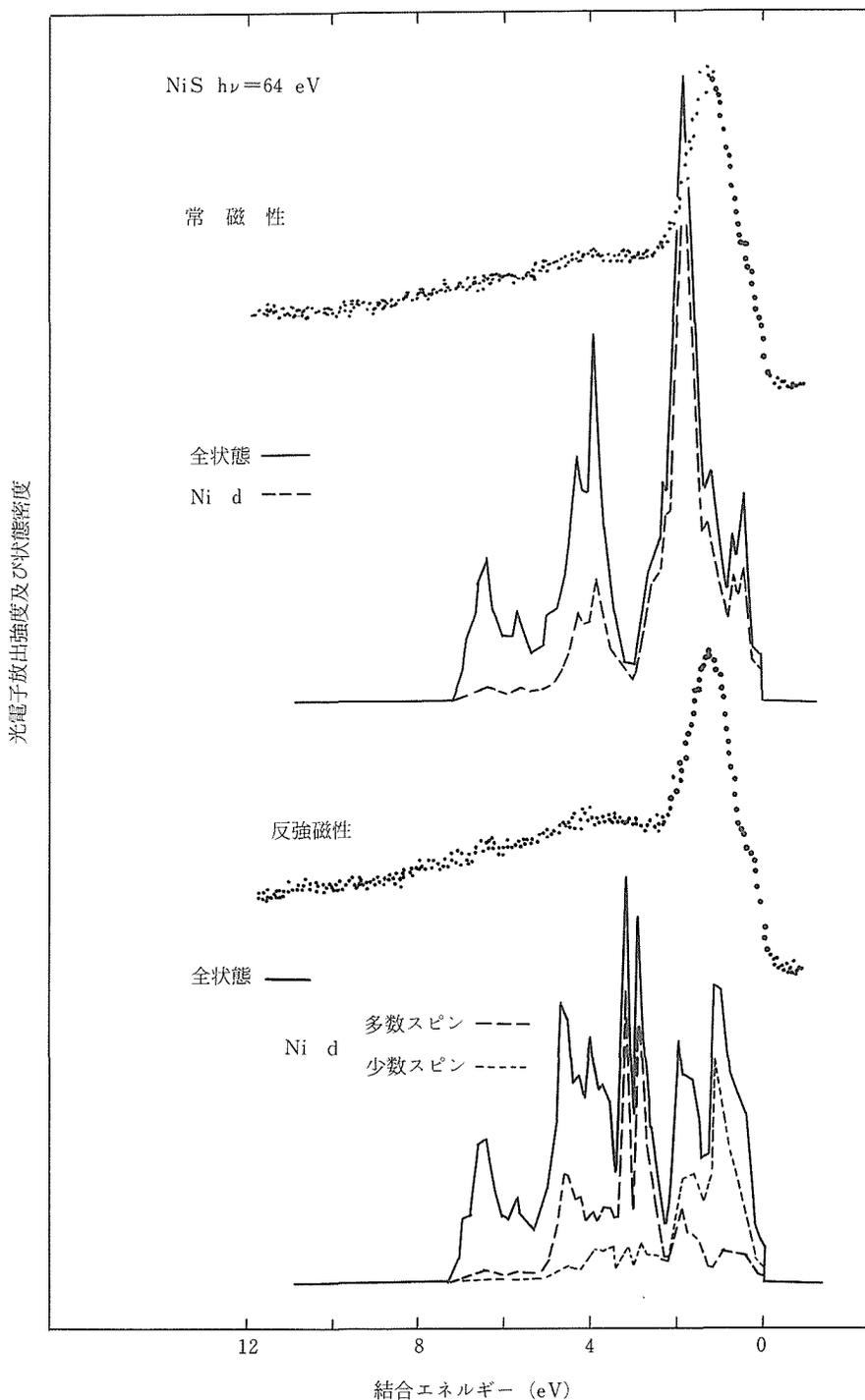


図2.21 図2.20と同じ。但し、バンド計算の直接の結果を示す。

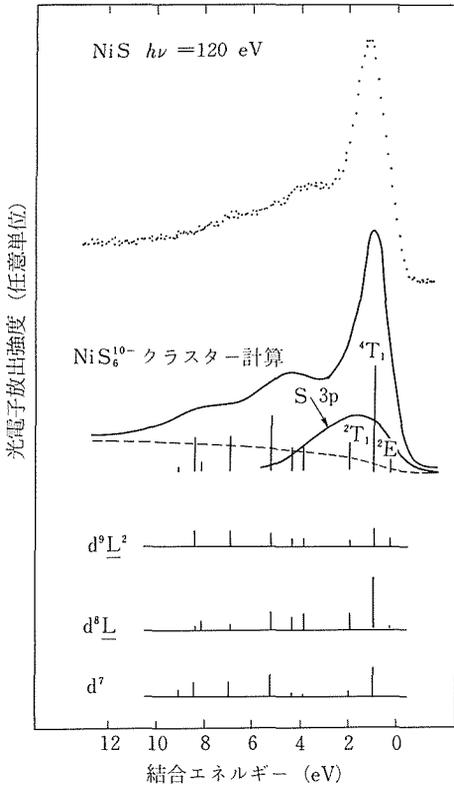


図2.22 NiSの光電子スペクトル(室温)とクラスター模型による計算との比較。

議ではない。

クラスター模型及び光電子スペクトルで示唆される局在モーメント ($S = 1$) は、電荷移動ギャップの消滅に伴い生成するS3p正孔キャリアと相互作用し、低いエネルギー・スケールで(長い時間スケールで) ゆらぐ。このため、静的帯磁率で見ると、 h/kT 程度のゆっくりした時間スケールで見ると局在モーメントは見えない。光電子分光では h/E_b 程度の速い時間スケールのため、局在モーメントが瞬間的に存在して見える。このような動的なスピンのゆらぎを直接見るには、中性子散乱の実験が有効であろう。次に述べる正孔がドーピングされたCu酸化物では、実際、パウリ常磁性領域でも Cu^{2+} の $S = 1/2$ 局在モーメントが中性子散乱で観測されている。

ここで、NiSの高温相の帯磁率はわずかに温度依存性を示すことを付記しておく。これはCu酸化物での「パウリ常磁性」と同じで、3次元的な長距離磁気秩序が消滅した後でも低次元の短距離ス

ピン相関が生き残っていることに関連していると考えられる。Cu酸化物では2次元 CuO_2 平面内でのスピン相関が1000K付近まで残っているとされているが、NiSもNiAs型構造(六方晶系)のc軸方向の短いNi-Ni距離のため、1次元的なスピン相関が生き残っている可能性が強い。この点も、中性子散乱による研究で明らかにされることが期待される。

2.5 Cu酸化物高温超伝導体の電子構造^{28,29)}

2.5.1 諸言

我々がNiOから始まってFe酸化物、NiS等一連の3d遷移金属化合物の研究を進めている最中に、La-Ba-Cu-O複合酸化物(続いてY-Ba-Cu-O酸化物等)で $T_c = 30 \sim 90K$ にもものぼる高温超伝導現象が発見され、たちまち多くの研究者を巻き込んだ超伝導フィーバーが始まった。これらの新超伝物質は、3d遷移金属化合物の電子構造の系統性から言って、典型的な電荷移動型化合物であり、絶縁体から金属への転移が超伝導出現の舞台となって重要な鍵をにぎっている。電荷移動型化合物における金属-絶縁体転移はNiSに見られたが、NiSが温度(又は圧力)の関数としてギャップがつぶれ金属-絶縁体転移を示したのに対して、Cu酸化物では比較的大きな($\sim 2 eV$)ギャップをもつ絶縁体に正孔をドーピングすることによって、金属-絶縁体転移が実現している。

しかし、Cu酸化物高温超伝導体がこの様な強い電子相関を持つ範ちゅうの物質として認識されるのには多少時間がかかった。強相関系としての最初の提案はAndersonによるRVB(resonating valence bond)理論³⁰⁾であろう。これによれば、強い電子相関のために局在したCuの3d電子系(モット・ハバード型絶縁体)にドーピングされたホルの運動の特殊性が高温超伝導出現のキーポイントである。しかし、Cu酸化物が電荷移動型に属するとの認識、すなわち、ドーピングされた正孔がCuでなく酸素の軌道にはいるとの認識はなされていなかった。一方、電子相関を二次的なものとし、一電子的なバンド理論から出発した理論も多く提唱されてきた。

我々はNiO等の化合物に適用した方法で高温超伝導体の光電子スペクトルの解析をおこない、基

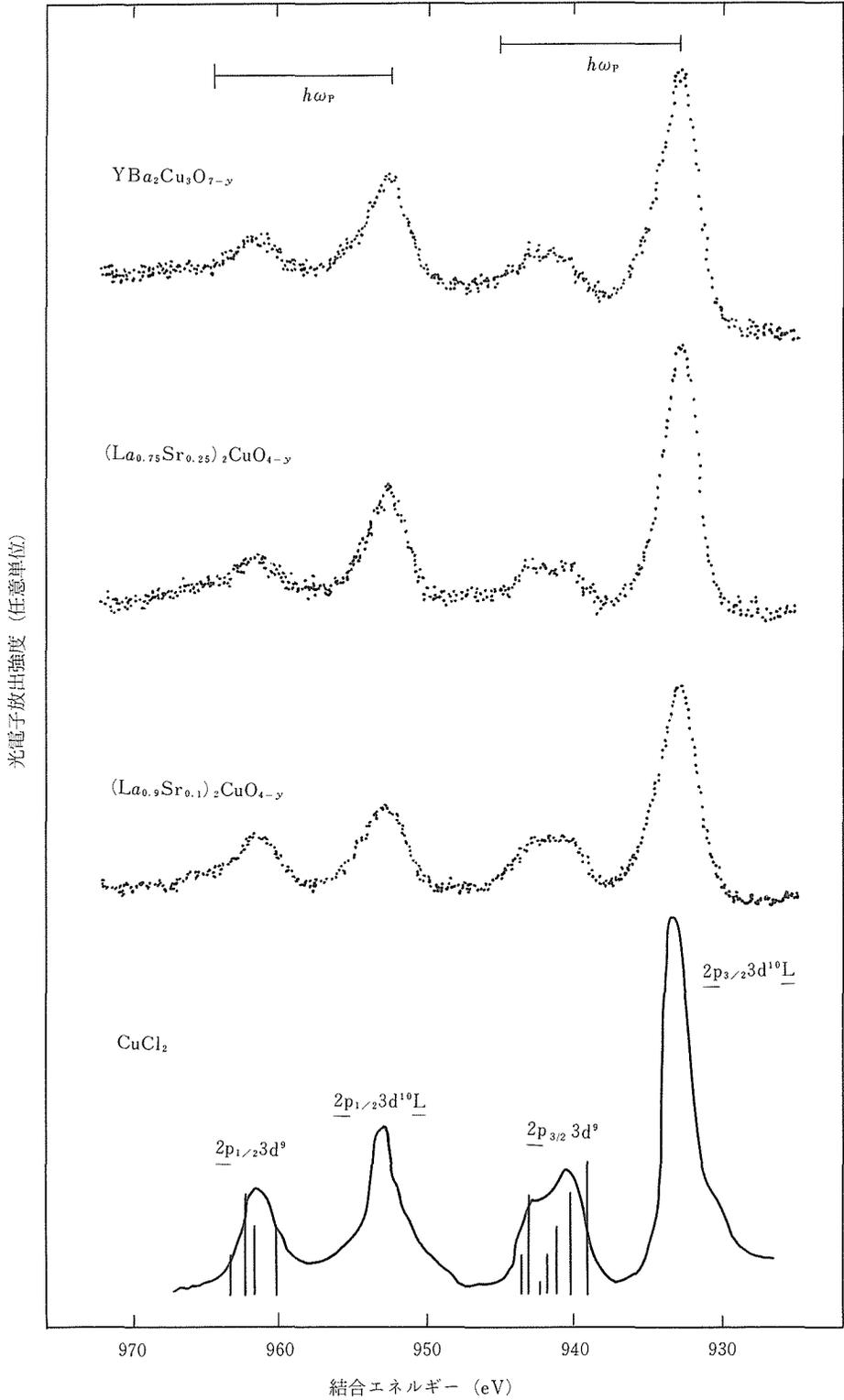


図2.23 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のCu2p内殻XPSスペクトル。下は、 CuCl_2 のスペクトル。³³⁾たて棒線は、 $2p3d^9$ 多重項。

本的なパラメータ (Δ , U , $(pd\sigma)$ 等)を明らかにした。^{28,29)}そして、高温超伝導体が強い電子相関を持った電荷移動型絶縁体にホールをドープしたものであること、ホールがCuでなく酸素の2p軌道にはいることを明らかにした。

2.5.2 実験方法

Fe酸化物, NiSに用いたと同じスペクトロメータを用いてMgK α 線を励起光源としたXPS, He I・II線を用いたUPSスペクトルを測定した。スペクトルの測定は室温でおこなったが、後にはNiSの測定に用いた液体窒素クライオスタットを用い、試料表面の劣化を防いだ、より良質のスペクトルの測定もおこなった。³¹⁾

試料はLa_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}, YBa₂Cu₃O_yの焼結体で、清浄表面はスペクトロメータの真空中で、ダイヤモンドやすりがけで得た。しかし、焼結体は粒界不純物の寄与が避けられず、単結晶を用いることが必要なことが次第に明らかになり、³²⁾後には単結晶の測定を主におこなった。³¹⁾しかし、焼結体試料について室温で得られたデータの解析結果も、大局的な電子構造を求めるという点に於いては役立ってきたので、本報告書でもこれについて主に詳しく述べる。

2.5.3 実験及び解析結果

図2.23に、Cu2p内殻XPSスペクトルを示す。これらのスペクトルは $j=3/2$ および $j=1/2$ のスピ軌道成分のそれぞれがサテライト構造を示し、2つのピークに分裂している。低結合エネルギー側の主ピークは2p3d⁹ (2pはCu2p内殻正孔を表わす)、高結合エネルギー側のサテライトは2p3d¹⁰L終状態を示し、典型的な2価のCu化合物のスペクトルの特徴を示す。³³⁾これらの終状態は基底状態における3d⁹, 3d¹⁰L成分から由来しており、基底状態にd⁸(Cu³⁺)の存在する兆候は見えない。そこで、

基底状態を形式的Cu²⁺のみとし、van der Laanらの内殻スペクトルに対するクラスター模型による解析方法³³⁾を適用すると、基底状態は

$$\Psi_g = a | d^9 \rangle + b | d^{10} \underline{L} \rangle \quad (15)$$

で与えられる。これに対応する終状態は

$$\Psi_f = c | 2pd^9 \rangle + d | 2pd^{10} \underline{L} \rangle \quad (16)$$

で、 $\Delta \equiv \langle d^{10} \underline{L} | H | d^{10} \underline{L} \rangle - \langle d^9 | H | d^9 \rangle$ 及び $V \equiv \langle d^9 | H | d^{10} \underline{L} \rangle$ をパラメータとしてスペクトルをfitする。ここで、2p内殻電子と3d電子とのクーロン相互作用 U_{cd} を8 eVに固定した。図2.23のスペクトルの主ピークとサテライトの強度比 I_s/I_m , エネルギー間隔 ΔE_{ms} を再現するのに用いたパラメータ Δ , V の値を表2.7に挙げる。これらの値から、Cu3dとO2pの間の電荷移動エネルギー Δ が他の化合物に比べ小さく、そのためにCu-O結合の共有性が非常に強くなっていることがわかる。ここで用いた U_{cd} の値から、d電子間の U は5 eVのオーダーであると考えられる ($U \sim 0.7U_{cd}$ の関係がNi化合物で見られるため)。従って、 U は大きく、高温超伝導体も強い電子相関をもつ系に分類される。さらに、 $\Delta - U < 0$ から電荷移動型であることも結論される。

電子相関が強いことは、光電子スペクトルとバンド計算から求めた状態密度の一致が悪いことからわかる。図2.24, 図2.25に、La_{2-x}Sr_xCuO₄, YBa₂Cu₃O_yについて実験とバンド計算^{34,35)}を比較する。バンド計算による光電子スペクトルのシミュレーションはNiSについて説明したのと同様の方法による。いずれの物質についても、スペクトル形状、ピーク位置、そしてフェルミ準位付近の状態密度に関して実験と計算の間に大きな不一致が見られる。とくに、YBa₂Cu₃O_yについては、バンド計算で見られる $E_B \sim 1$ eV付近のピークが実験では見られない。最近の単結晶を用いた実験

表2.7 実験に用いた高温超伝導体焼結体試料の物性。Cu2p内殻XPSスペクトルにおけるサテライト(s)と主ピーク(m)の強度比 I_s/I_m , エネルギー間隔 ΔE_{ms} , これらを再現するのに用いたパラメータ V , Δ の値。 n_d はd電子数。

試料	T_c (K)	T_c 以上の伝導性	Cuの形式価数	ΔE_{ms} (eV)	I_s/I_m	V (eV)	Δ (eV)	n_d
(La _{0.9} Sr _{0.1}) ₂ CuO _{4-y}	34	金属的	2.1	8.5	0.33	1.9	0.4	9.45
(La _{0.75} Sr _{0.25}) ₂ CuO _{4-y}	...	半導体的	2.20	8.8	0.21	2.4	0.7	9.49
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.69±0.03}	90	金属的	2.13	8.8	0.24	2.3	0.5	9.45

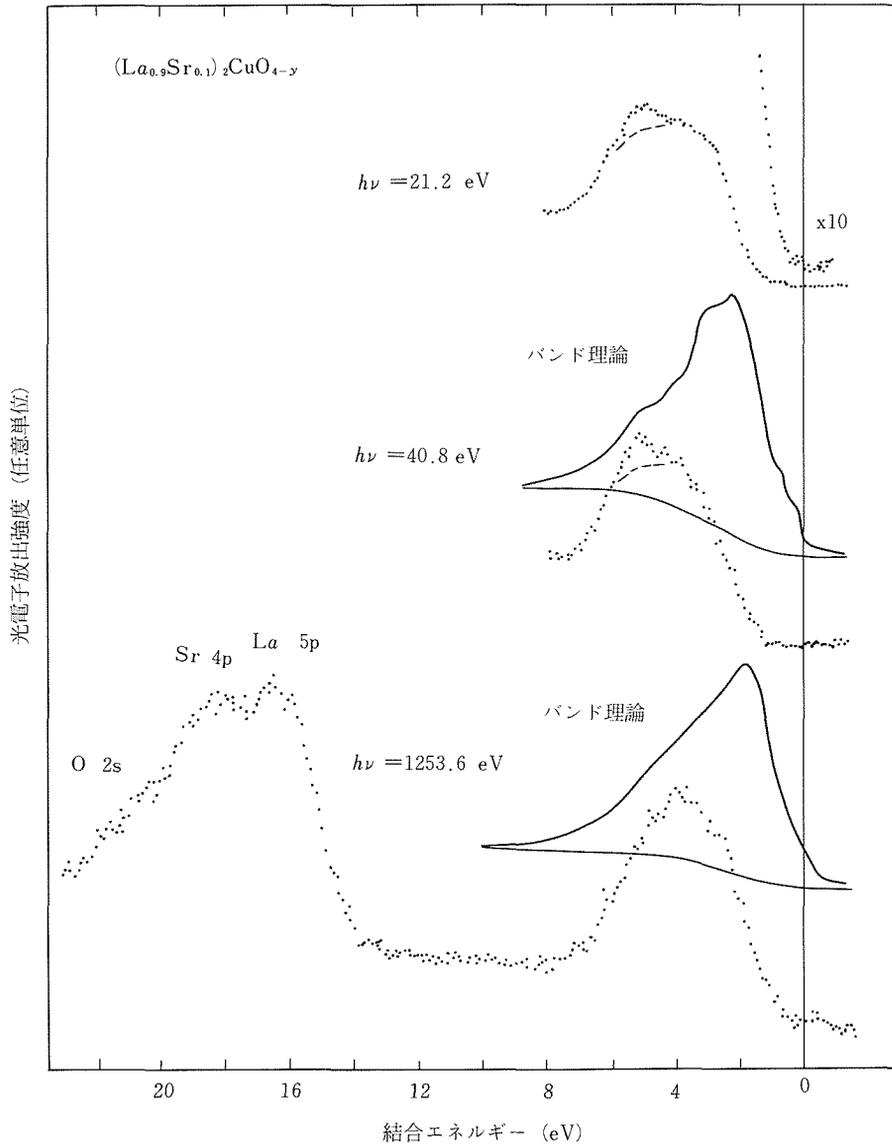


図2.24 La_{2-x}Sr_xCuO₄の価電子帯XPS・UPSスペクトルのバンド計算³⁴⁾との比較。

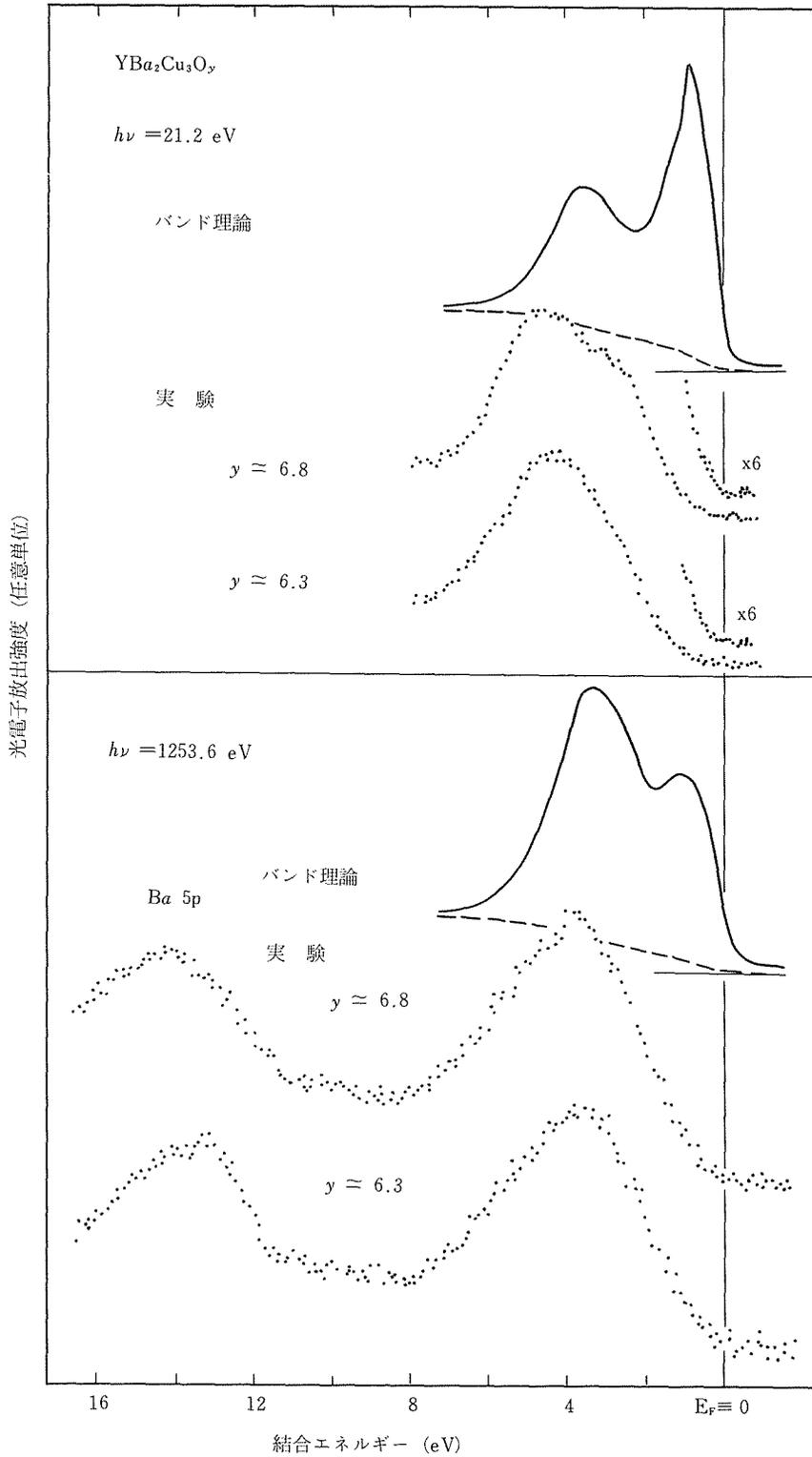


図2.25 YBa₂Cu₃O_yの価電子帯XPS・UPSスペクトルのバンド計算³⁵⁾との比較。

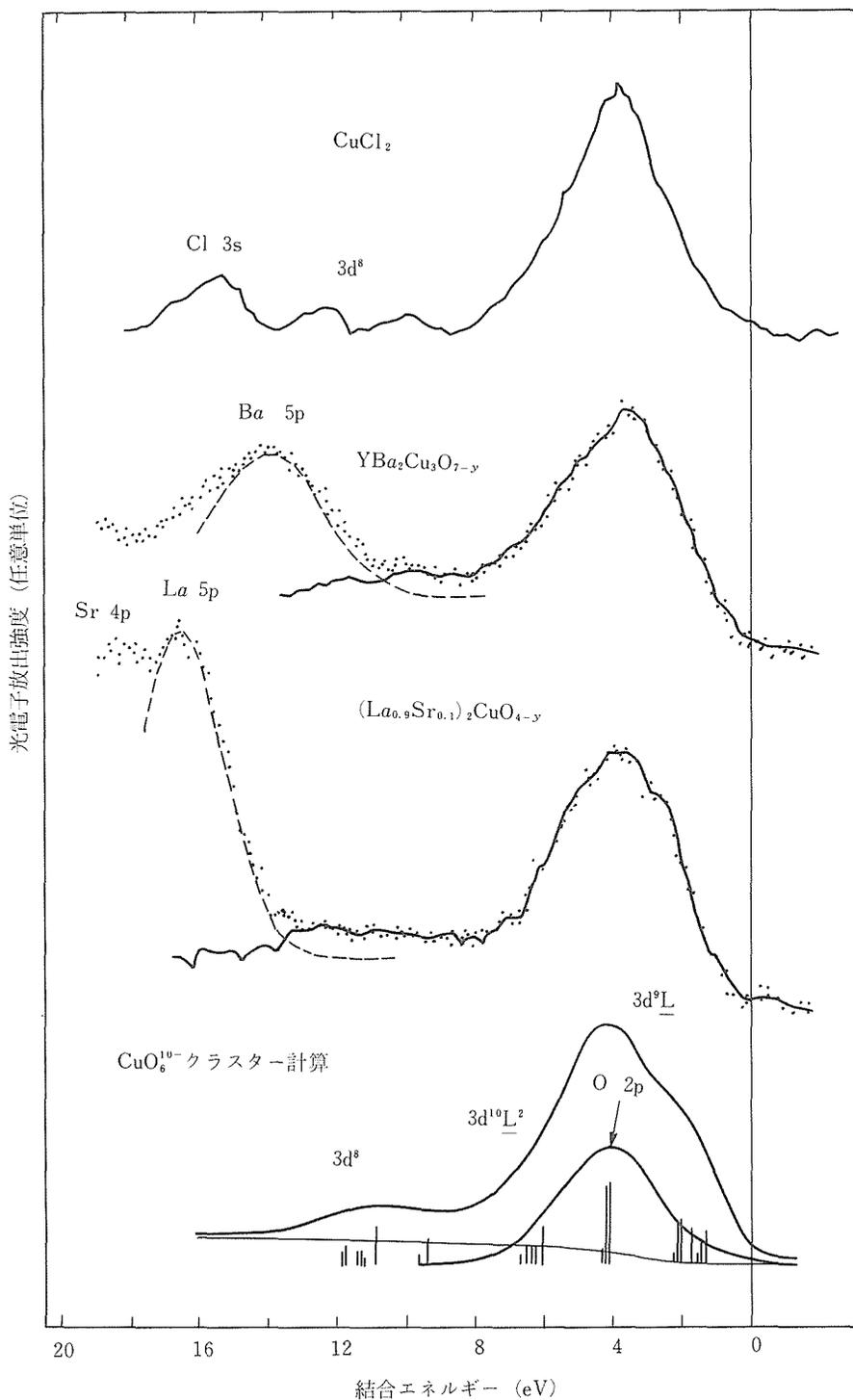


図2.26 La_{2-x}Sr_xCuO₄, YBa₂Cu₃O_{7-y}の価電子帯XPSスペクトル(浅い内殻単位の寄与を差引いたもの)及びそれらのCuCl₂の価電子帯スペクトル³³⁾との比較。図下方にはクラスターモデルによるLa_{2-x}Sr_xCuO₄のスペクトルの再現を示す。

では、UPSについては、形状は実験と計算のかなりの一致が見られているが、ピーク位置や、フェルミ準位での状態密度に関しては本質的な不一致が残っている。UPSはO2p軌道の断面積が大きいため、バンド的なO2p準位を反映するので形状の一致は予想されることであり、Cu3d電子に関する電子相関の重要性を否定するものではない。

強い電子相関の証拠は価電帯XPSスペクトルのサテライト構造にも見られる。サテライトの存在は図2.24, 2.25では浅い内殻準位(Ba5p, La5p等)の重なりのためはっきりしないが、図2.26, 図2.27ではこれらの内殻の寄与が差引かれ、その

存在が明らかになっている。ここでも再び、絶縁体Cu²⁺化合物であるCuCl₂のスペクトルとの類似性が明らかである。すなわち、CuCl₂もE_B≒12eVにd⁸終状態によるサテライトを見せている。³³⁾価電帯XPSのサテライト構造の解析のため、再びクラスター模型を用いる。簡単のため立方対称をもつ(CuO₆)¹⁰⁻クラスターを考え、その基底状態は式(15)、終状態は次式で与えられる。

$$\Psi_f = c |d^8\rangle + d |d^9\bar{L}\rangle + e |d^{10}\bar{L}^2\rangle \quad (17)$$

これらを用いて計算したLa_{2-x}Sr_xCuO₄, YBa₂Cu₃O_yのXPSスペクトルを図2.26, 図2.27に示す。La_{2-x}Sr_xCuO₄についてはΔ=0, U=5.5, -

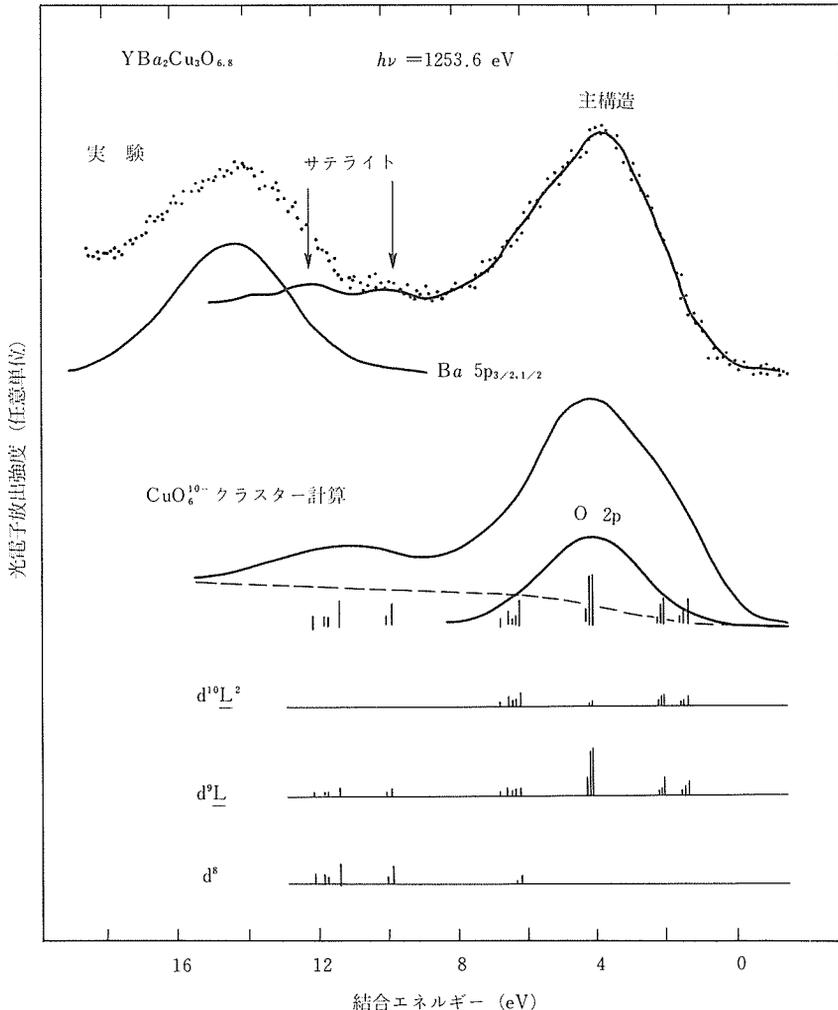


図2.27 YBa₂Cu₃O_{6.8}の価電帯XPSスペクトルとそのクラスター模型による解析。

($pd\sigma$) = 2 ($pd\pi$) = 1.1eV, $YBa_2Cu_3O_7$ については $\Delta = 0$, $U = 6$, $-(pd\sigma) = 2$ ($pd\pi$) = 1.1eVなるパラメータ値を用いて計算した。図から明らかのように、主構造、サテライトの位置・相対強度が計算でよく再現されている。用いたパラメータの値の中で最も特徴的なのが小さな Δ 値で、Cu-O間の強い共有結合性を表わしている。(但し、これらの計算では、一部の重要な項が省略されていたため、これらを入れると $\Delta \sim 1$ eVまで増加するが、³¹⁾いずれにしても、 Δ はNiO, Fe_2O_3 , NiSに比べてかなり小さいことは確かである。

以上のように、高温超伝導体は電荷移動型化合物であることが明らかになった。光電子分光に見られるフェルミ準位付近の低い状態密度に比べ、比熱やパウリ常磁性帯磁率から予想される状態密度は大きい。³⁶⁾このことも、高温超伝導体に於ける電子相関の重要性を示している。図2.28は、このような電子相関効果を説明するひとつのモデルとして、Ce化合物等のf電子系に見られる近藤ピークとの類推を示したものである。このモデルによれば、フェルミ準位付近の物性異常はO2p正孔キャリアと局在Cu3dスピンの相互作用による多体効果として説明される。しかし、後の研究では、さらに酸化物特有の電子構造(非常に大きなキャリア・スピン間の交換相互作用、低いキャリア密度など)を考慮することが重要であることが示され、³⁷⁾f電子系からの単純な類推では不十分なことが指摘されている。

いずれにせよ、光電子分光による研究の結果として、Cu3d電子が強い電子相関のためにはほぼ局在し、ドーパされたキャリアは酸素2p軌道にはいることが明らかになった。この描像に基いて様々な超伝導メカニズムが提出されてきた。現在のところ有力な説としてはスピンのゆらぎを通じたクーパ対の形成が考えられているが、最終的な結着に至るにはまだ多くの研究を必要とするであろう。

2.6 まとめと今後の展望

光電子分光実験及び実験結果のクラスター模型による解析によって、一連の3d遷移金属化合物の電子構造が明らかにされた。とくに、長年に亘る未解決の問題であったNiOのバンド・ギャップの起源が始めて解明され、これを出発点として、遷

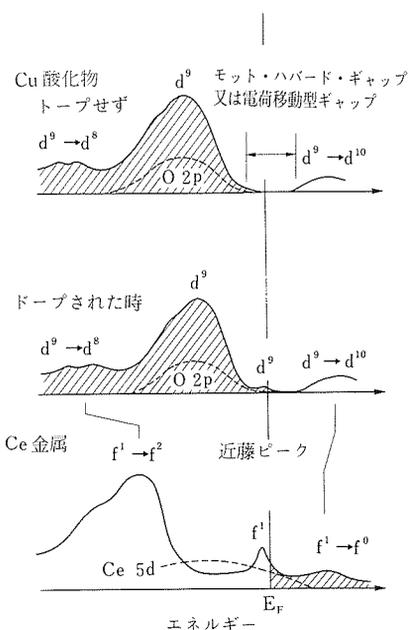


図2.28 Cu-O超伝導体の模式的な状態密度。f電子系(Ce金属)との類推を下に示す。斜線部分は電子に占有されている状態を表わす。

移金属化合物の電子構造の新しい見方(Zaanen-Sawatzky理論)が提出された。²⁰⁾すなわち、NiO及び関連する酸化物のバンド・ギャップは酸素2pと電子相関で分裂した遷移金属3dの上部ハバード・バンドでできており、本来の意味でのモット絶縁体でなく、電荷移動型絶縁体というべきものである。

その後、FeOまでは電荷移動型に属し、MnOが電荷移動型とモット・ハバード型の境界領域に当たることがわかった。³⁸⁾V酸化物は完全にモット・ハバード領域に属し、フェルミ準位付近の電子状態はV3dのみである。³⁹⁾

今後の問題として最も重要なのは、やはり絶縁体から金属への転移の機構や金属状態も含んだ磁性を、電荷移動型化合物について明らかにしていくことであろう。この問題については、NiSについてZaanen-Sawatzky理論で予言される絶縁体-金属転移を、高温超伝導体Cu酸化物についてキャリアのドーピングによる絶縁体-金属転移を光電子分光の立場から調べた。これによって明らかになったことは、クラスター模型で表現される大局的な電子構造あるいは短い(10^{-15} sec)時間ス

ケールで存在する局在スピンは転移に際して変わらず、主な変化はフェルミ準位近傍の電子状態に限られることである。

同様な研究は、他の化合物の物性の解明にも有効であると思われる。例えば、パイライト型 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ における金属—絶縁体転移、 CoS_2 における強磁性金属状態、 VO_2 、 V_2O_3 等の V 酸化物における金属—絶縁体転移なども、10~20年来の未解決の問題であるが、光電子分光による研究が威力を発揮するものとおもわれる。

謝辞

本研究においては、「酸化ニッケル」研究グループのメンバーの他に無機材質研究所の佐伯昌宣、室町英治、岡井敏、内田吉茂、東京大学物性研究所の菅滋正、谷口雅樹(現広島大)、寺倉清之、小川晋、慶応大学理工学部の安西修一郎、的場正憲の各氏との共同研究によるものであり、ここに感謝致します。

参考文献

- 1) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B **5**, 290 (1972).
- 2) K. Terakura, A.R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler, Phys. Rev. Lett. **52**, 1830 (1984).
- 3) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, and B. Okai, Phys. Rev. B **35**, 8814 (1987).
- 4) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, Solid State Commun. **63**, 857 (1987).
- 5) L. Ley, M. Taniguchi, J. Gijsen, R.L. Johnson, and A. Fujimori, Phys. Rev. B **35**, 2839 (1987).
- 6) M. Taniguchi, A. Fujimori, M. Fujisawa, T. Mori, I. Souma, and Y. Oka, Solid State Commun. **62**, 431 (1987).
- 7) J. Kanamori and A. Kotani eds., "Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems", (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 8) A. Fujimori, F. Minami, and S. Sugano, Phys. Rev. B **29**, 5225 (1984).
- 9) A. Fujimori and F. Minami, Phys. Rev. B **30**, 957 (1987).
- 10) M.R. Thuler, R.L. Bendow and Z. Hurych, Phys. Rev. B **27**, 2082 (1983).
- 11) G. van der Laar, C. Westera, C. Haas, and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).
- 12) S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.A. Pollack and D.A. Shirley (B.H. Brandow, Adv. Phys. **26**, 651 (1977) により引用).
- 13) Y. Sakisaka, T. Ishii and T. Sagawa, J. Phys. Soc. Jpn. **36**, 1372 (1974).
- 14) L.C. Davis and L.A. Feldkamp, Phys. Rev. B **23**, 6239 (1981).
- 15) R. Newman and R.M. Chrenko, Phys. Rev. **114**, 1507 (1959).
- 16) K.W. Blazy, Physica (Utrecht) **89 B**, 47 (1977).
- 17) G.A. Sawatzky and J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984).
- 18) A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi, and S. Suga, Phys. Rev. B **34**, 7318 (1986).
- 19) A. Fujimori, N. Kimizuka, M. Taniguchi and S. Suga, Phys. Rev. B **36**, 6691 (1987).
- 20) J. Zaanen, G.A. Sawatzky, and J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- 21) D.E. Eastman and J.L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. **34**, 395 (1975).
- 22) A. Fujimori, M. Matoba, S. Anzai, K. Terakura, M. Taniguchi, S. Ogawa and S. Suga, J. Magn. Magn. Mater. **70**, 67 (1987).
- 23) A. Fujimori, K. Terakura, M. Taniguchi, S. Ogawa, S. Suga, M. Matoba and S. Anzai, Phys. Rev. B **37**, 3109 (1988).
- 24) S. Anzai and K. Ozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 271 (1968).
- 25) R.M. White and N.F. Mott, Philos. Mag. **24**, 845 (1971).
- 26) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B **10**, 995 (1974).
- 27) J.M.D. Coey, R. Brusetti, A. Kallel, J. Schweizer, and H. Fuess, Phys. Rev. Lett. **32**, 1257 (1974).
- 28) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai, Phys. Rev. B **35**, 8814 (1987).
- 29) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, Solid State Commun. **63**, 857 (1987).
- 30) P.W. Anderson, Science **235**, 11961 (1987).
- 31) A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe, and H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B **39**, 2255 (1989).
- 32) T. Takahashi, F. Maeda, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, A. Fujimori, S. Hosoya, S. Shamoto, and M. Sato, Phys. Rev. B **37**, 9788 (1988).
- 33) G. van der Laan, C. Westra, C. Haas and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).
- 34) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1371 (1987).
- 35) L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Solid State Commun. **63**, 395 (1987).
- 36) W.K. Kwok, G.W. Crabtree, D.H. Hinks, D.W. Capone, J.D. Jorgensen and K. Zhang, Phys. Rev. B **35**, 5343 (1987).
- 37) A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, and M. Sato, Phys. Rev. B (印刷中).

- 38) A. Fujimori, N. Kimizuka, T. Akahane, T. Chiba, F. Minami, S. Kimura, K. Siratori, M. Taniguchi and S. Suga, to be submitted.
- 39) A. Fujimori, K. Kawakami, and N. Tsuda, Phys. Rev. B **38**, 7889(1988).

3. 陽電子消滅法による NiO 及び関連化合物に関する研究

3.1 序 論

NiO は陽電子消滅法を化合物結晶の電子構造研究の手段として発展させる際の一つの典型物質である。陽電子消滅ガンマ線角度相関法は、電子の運動量分布を直接的に測定する方法として、バンド理論に基づいて、金属の Fermi 面を調べる事に用いられて来た。金属的な化合物の場合には、そこで開発された手法をほぼそのまま適用できる。またバンド理論に基づく取扱いがうまく行く半導体・絶縁体的化合物も種々あり、これらの場合も同様である。しかし、第 2 章で述べられた様に、NiO はバンド理論による取扱いがうまく行かない化合物の典型である。また、NiO は結晶構造が簡単であり、現在の所、運動量の分解能が必ずしも良くない陽電子消滅法でも何とか意味のある測定ができそうである。以上の観点から、我々は、NiO グループの発足するずっと以前から、NiO を取上げ、機会ある毎に、測定と、その結果の解析を通して、この手法の開発のための道場として利用してきた。¹⁾ 他の分野においても、NiO は上のような目的で研究対象にされる事が多い様に思われる。

我々は、これ迄、陽電子消滅ガンマ線一次元角度相関測定による NiO の Ni 3d ($d_x^2-y^2$, d_{xy}) 軌道と O 2s, 2p 軌道間の共有結合パラメーターの決定、¹⁾ 及び関連化合物である CoO の二次元角度相関測定による [4 : 1] 欠陥クラスターの同定²⁾ 等を行ってきたが、今回は、NiO の二次元角度相関測定を行った。次節では、それについて報告する。

第 3 節では旧 Li₃N グループとの共同で行った Li₃N についての研究を報告する。我々はこれ迄、NbSe₂ や hBN 等の六方晶結晶の測定を行ってきたが、陽電子が二次元的な状態をとるためなのか、我々の定式化では、結果がうまく解釈できなかった。Li₃N は六方晶ではあるが、これらに比べて二次元性が弱く、構造も簡単であるので、より取扱い易いと思われる。

我々は、角度相関測定で得られた運動量分布を通して、実空間での電子状態を調べている。運動量分布は実空間での電子—陽電子の波動関数の Fourier 変換 (の二乗和) で与えられるが、X線の構造解析等でも見られると同様に、二乗の際に、位相情報が失なわれるため、直接的な Fourier 逆変換による解析はできない。従って、電子—陽電子の波動関数を適当な (規格・直交・完全) 関数系で展開し、その Fourier 変換の二乗和が測定された運動量分布に合うように、その展開係数を決めるという、いわゆる最小二乗当てはめ法による解析を行う事が考えられる。一次元角度相関の場合のガウス関数と逆パラボラによる当てはめは、この一番簡単な例であるが、平面波展開は、運動量を測定しているという対応以上の意味づけは、単純金属の場合以外では期待できない。運動量空間での (球面) 調和関数展開も、³⁾ 実空間での波動関数との対応を期待するものではない。我々は電子の波動関数を各原子サイト中心の球面調和関数で展開する、いわゆる LCAO (原子軌道一次結合) 法を用いた解析を行っている。⁴⁾ しかし、よく知られている様に、AO's は直交・完全系ではない。更に、我々は、陽電子を或る変分関数で取扱い、電子—陽電子波動関数を各々の関数の積であるとし (独立粒子近似)、その積を同じ原子サイト上の AO のみで見積るという近似により定式化を行っている。不完全・非直交系を基底にして、最小二乗法を行うと、しばしば全く誤った結果がもたらされる事も、よく知られている。従って、現状では、最小二乗法は使えず、人の経験や勘に頼って、定式化の不定全性を勘案しながら、解析を進めざるを得ない。

このままでは、科学になり得ない訳で、より完全な定式化を目指す必要がある。この方向の研究を進める場として、我々は Si, Ge, GaAs 等の半導体を選んだ。その理由は、NiO と比べて、不定比性や結晶の不完全性がより少ない事、電子構造がより簡単で、定式化の改良が結果にどう反映したかの見通しが得易い事、また NiO と同様、エネル

ギーギャップが余り大きくなく、結果を複雑にするポジトロニウムの生成がない事等である。第4節では、これらについて報告する。

以上の研究は全て、放射性同位元素（具体的には ^{22}Na)から放出される白色エネルギーの陽電子（の消滅）を利用した研究である。しかし、近年、陽電子のエネルギーを揃え、単色のビームとして利用しようとする試みが始まった。我々も、昭和61年度（調査研究はその前年）から、科学技術振興調整費を得て、この方向の研究を始めた。計画の中心は電子リニアックを用いて高強度の陽電子を対発生させ、これをビームとして利用する技術を開発する事である。我々は、陽電子ビームを一時蓄積する「直線ストレージ法」の開発と、高効率の陽電子消滅ガンマ線二次元角度相関測定装置の作成を行った。これらに関しては別途報告するが、第5節では、これと並行して行った、放射性同位元素を用いて低速陽電子を得るための研究について報告する。

3.2 NiOの二次元角度相関測定と解析

我々は以前、CoOの陽電子消滅ガンマ線二次元角度相関測定を行い、バルクの電子状態による構造の他に、いわゆる[4:1]欠陥クラスター⁵⁻⁷⁾によると思われる構造を見出した。^{2,8)} 試料は、Bernoulli法で育成した単結晶から切り出した後、緩衝剤としてのCoO粉末に埋め込み、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ の混合気体を用い、酸素分圧 $4 \times 10^{-9}\text{atm}$ 、 1150°C で4日間焼鈍し、その後、真空中で徐冷し、表面

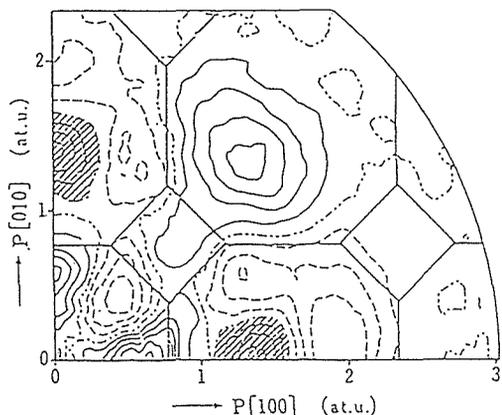


図3.1 CoOの二次元角度相関異方性。積分軸は001。等高線間隔は、二次元角度相関ピーク高の0.2%毎。実線は正、破線は負、鎖線は零を示す。(図3.1, 3.3, 3.5についても同様である)。

層を化学研磨で落したものである。相図から、⁹⁾ Co欠陥濃度は 10^{-4} 以下と推定される。測定した二次元角度相関から、ピークを中心として同心円上で平均した等方分布を差引いて得た異方性を図3.1に示す。等高線は、二次元角度相関のピーク高の0.2%毎であり、実線は正、破線は負、鎖線は零を示す。得られた異方性をCo 3d状態についてLCAO-MO法でシミュレートした結果を図3.2に示す。[110]方向の山は、Co (t_{2g})⁵、 $\langle 100 \rangle$ 方向の波うちは (e_g)²状態のCo $d\gamma$ とO $2p\sigma$, $2s\sigma$ 間の共有性由来する構造である。共有性は、 t_{2g} 状態では、O $2p\pi$ が4%、 e_g 状態では、O $2p\sigma$ が10%、O $2s\sigma$ が1%、それぞれ反結合的に混成していると解析された。しかし、図3.1で斜線を施した $\langle 100 \rangle$ 方向1.4 a.u.付近の山の構造は、完全

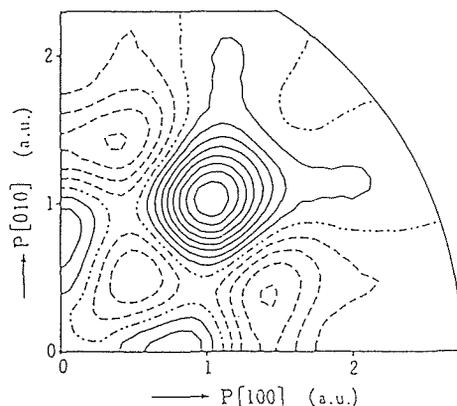


図3.2 LCAO-MO法によって計算したCoOのバルク3d状態の二次元角度相関異方性。

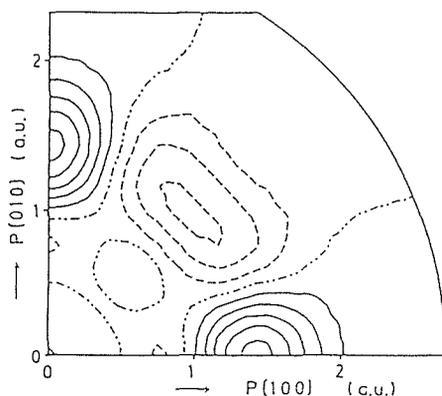


図3.3 CoO中の[4:1]欠陥クラスターに捕捉された陽電子から期待される二次元角度相関異方性。

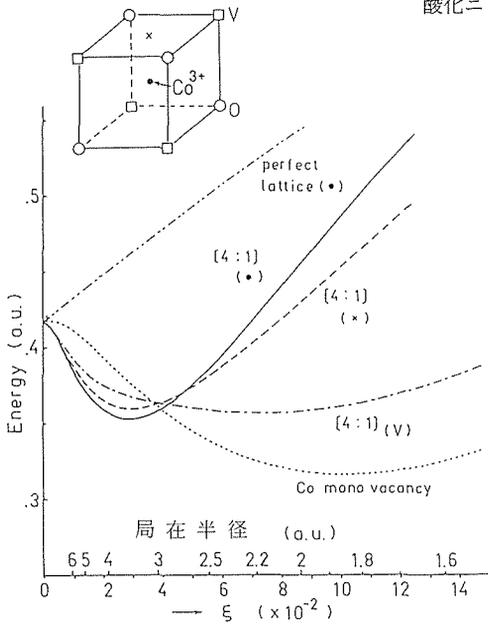


図3.4 [4:1]欠陥クラスターの構造と、このまわりでの陽電子の捕捉エネルギー変分計算。括弧内の記号は捕捉中心位置(上の構造図中の記号に対応)を示す。

結晶の LCAO-MO モデルからは、再現できず、図 3.3 に示す、格子間位置に落込んだ Co^{3+} を中心に 4 個の Co 点欠陥が四面体的に配位した、[4:1] 欠陥クラスターによる構造であると特定された。図 3.4 にこの欠陥クラスターの構造と、このクラスターのまわりへの陽電子の捕捉局在の様子を変分関数を用いて計算した結果（陽電子エネルギーの局在度依存性）を示す。[4:1] クラスターの場合には、格子間位置の Co^{3+} を局在中心とし、局在半径 3.72 a.u. (Co^{3+} -V 距離: 3.49 a.u.) でエネルギー極小となり、ほぼクラスターの大きさに捕捉される事が判った。図 3.1 の異方性構造の大きさから、CoO 中の陽電子は、その約半数が 10^{-4} 以下の濃度の点欠陥クラスターに捕捉され、このクラスター特有の電子状態からくる運動量分布異方性をもたらすものと考えられる。解析の詳細は報告書²⁾を参照されたい。

今回は同様の測定を NiO について行った。試料は、Bernoulli 法により育成された単結晶を、Ni 欠陥をできるだけ減らすため、アルミナるつぼ中の NiO+Ni 粉末に埋め込み、白金容器に真空封入し、1300°C、185 時間焼鈍し、5 時間で徐冷したものである。Ni 欠陥は非常に少ない (10^{-5} 以下) と考えられる。室温で、約 7 ヶ月間二次元角度相関を測定した。結果に図 3.1 同様の処理をして得た異

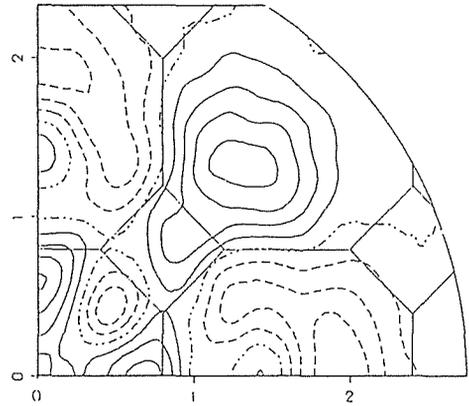


図3.5 NiOの二次元角度相関異方性。室温での測定値

方性を図 3.5 に示す。等高線は図 3.1 同様、ピーク高の 0.2% 毎である。統計精度は図 3.1 より 1.5 倍程良い。

異方性は、図 3.1 の CoO に非常によく似ている。バルクの電子構造によると思われる異方性に関しては、それぞれの電子配置が、Ni 3d: $(d\varepsilon)^6 (d\gamma)^2$, Co 3d: $(d\varepsilon)^5 (d\gamma)^2$ であり、 $d\varepsilon$ 的な異方性が Ni で強いはずであるが、測定では(図で 110 方向の山が)大略同じなのは、Ni 3d 軌道が Co の場合より実空間で縮んでいて、陽電子との重なりが小さいためであろうと推定される。

CoO で [4:1] 欠陥クラスターに由来すると特定された $\langle 100 \rangle$ 方向 1.4 a.u. 付近の山が、小さいながら (CoO の場合の約 1/4)、存在している。陽イオン欠陥濃度が CoO の場合より一桁以下低い筈であるので、この事実は、陽電子の欠陥クラスターへの捕捉率が非線型である (捕捉率が欠陥濃度に比例していない) 事を示している。即ち、CoO の場合には、捕捉率は飽和して (ほぼ全ての陽電子が捕捉されている)、バルク完全結晶の電子状態によると思われる異方性の構造は、欠陥クラスターに捕捉され、局在した陽電子波動関数の裾野が完全結晶の部分サンプルする事によってもたらされているという可能性がある。

CoO 及び NiO の同一試料について、各々、15°K の低温で二次元角度相関測定を行った。結果は、それぞれ、異方性の構造が極く僅かに尖鋭化するだけで、温度変化はほとんど見られなかった。この事実は、やはり、上に述べた欠陥捕捉の飽和という考えで説明がつく。しかし、この件に関しては、欠陥量を系統的に変化させた、一連の試料に

表3.1 MnO, FeO, CoO, NiOのLCAOパラメーター

	MnO	FeO	CoO	NiO
$E_{d\epsilon}$.55829	.50087	.44054	.38555
$E_{d\gamma}$.54387	.48472	.42653	.37301
E_{2s}	-1.14237	-1.15291	-1.15767	-1.15920
E_{2p}	-.01570	-.01536	-.03584	-.04104
$(dd\sigma)$	-.02301	-.02141	-.01845	-.01658
$(dd\pi)$.01073	.01075	.00910	.00809
$(dd\delta)$	-.00064	-.00106	-.00088	-.00078
$(pp\sigma)$.01682	.00005	.01111	.01208
$(pp\pi)$	-.00343	.00233	-.00100	-.00059
$(pd\sigma)$	-.08922	-.05885	-.06780	-.06604
$(pd\pi)$.01977	.04382	.03657	.03901
$(ss\sigma)$	-.00209	-.00256	-.00358	-.00562
$(sd\sigma)$	-.09130	-.09334	-.09093	-.09279
$(sp\sigma)$	-.00726	.00409	.00298	.00441
$O(sd\sigma)$.05235	.05692	.05052	.03859
$O(pd\sigma)$.04014	.09855	.07633	.07897
$O(pd\pi)$	-.04862	-.00636	-.02245	-.01536
E_{4s}	.87507	.71597	.71802	.69097
$(sd\sigma)_4$	-.01913	-.02911	-.02754	-.02565
$(ss\sigma)_{44}$	-.02238	-.02877	-.02912	-.02654
$(ss\sigma)_{24}$	-.06325	-.11807	-.11054	-.10736
$(sp\sigma)_{42}$.08117	.10353	.09364	.09722
$O(ss\sigma)_{44}$.02285	.04170	.03500	.03748
$O(ss\sigma)_{24}$.02575	.06865	.06736	.07816
$O(sp\sigma)_{42}$	-.06580	-.08361	-.09515	-.09852
E_{4p}	1.10587	1.14891	1.14998	1.15963
$(pp\sigma)_{44}$.13048	.05160	.06187	.06007
$(pp\pi)_{44}$	-.00495	-.02976	-.01632	-.01253
$(pd\sigma)_4$	-.04600	-.03744	-.03852	-.03539
$(pd\pi)_4$.00536	.00744	.00306	.00126
$(sp\sigma)_{44}$.05690	.04936	.04335	.04058
$(sp\sigma)_{24}$.14835	.13183	.12939	.11233
$(pp\sigma)_{24}$.10888	.09177	.08456	.08245
$(pp\pi)_{24}$	-.00583	-.06144	-.04800	-.05466
$O(pp\sigma)_{44}$	-.02050	-.06861	-.06536	-.06355
$O(pp\pi)_{44}$.01157	-.00333	.00560	.00744
$O(sp\sigma)_{44}$	-.02213	-.04548	-.05156	-.05436
$O(sp\sigma)_{24}$	-.14316	-.11635	-.12077	-.12848
$O(pp\sigma)_{24}$	-.09252	-.09009	-.09176	-.09014
$O(pp\pi)_{24}$.08957	.02581	.05077	.04718

単位は, Ryd, 重なり積分は無次元。

ついでに測定をして初めて、結論を出せるものとする。一測定に半年以上を要し、その間、64系列のガンマ線検出器²⁾の性能を一定以内に点検、保守する事は、それ程容易ではなく、今期の間では実現できなかった。序論で述べた様に、最近、高効率の二次元角度相関測定装置を完成したので、近い内にこの方向の研究を実現させたい。

今期, NiO に関して, CoO と同様な計算²⁾はしなかった。むしろ, LCAO 法によるこれ迄の定式化の不備を補うための試みを半導体結晶について進めた。ここでは, 遷移金属一酸化物系の LCAO 計算の準備としての, バンド計算への当てはめによる LCAO パラメーターの決定について報告する。基底として遷移金属の 5 個の 3d 軌道と 4s, 4p (3 個) 軌道, 及び酸素の 2s, 2p (3 個) 軌道を取り, 相互作用 (移動積分) は第 2 近接原子間まで, 重なり積分については, 遷移金属 4s, 4p 軌道間は第 2 近接原子間, 他の軌道については最近接原子間までを取り, Mattheiss の APW 法によるバンド計算¹⁰⁾に当てはめ, これらパラメーターを最小二乗法により決めた。表 3.1 にそれらの結果を, 図 3.6 に, 決めたパラメーターを用いて計算した NiO についてのバンド構造を示す。各パラメーターの定義や当てはめ方法の詳細については, CoO についての報告²⁾に与えられている。

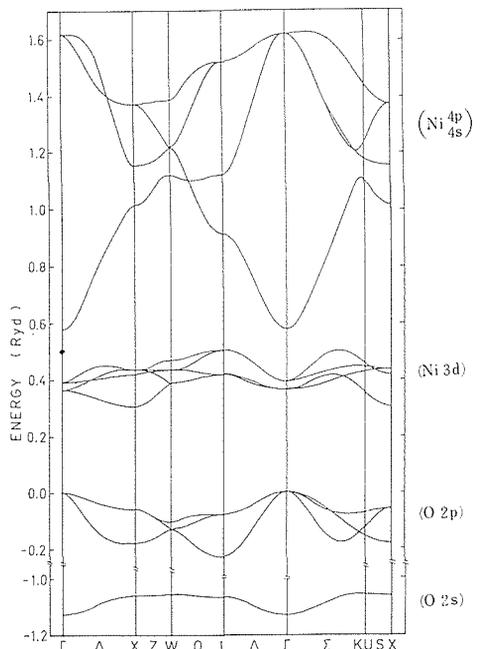


図3.6 NiOのLCAOバンド構造。

これら遷移金属一酸化物系については、バンド構造は（特にd-バンド）電子構造を正しく記述するものではないが、得られた各軌道間の相互作用パラメーターは、種々の計算に応用できると思われる。但し、Mattheissの計算自身は、金属一酸素間の電荷移動等に関して、self-consistentなものでないため、3d-2pバンド間のエネルギーギャップや、3d-4spバンドの重なり^{11,12)}に関し修正が必要である事を書き添える。

3.3 Li₃Nの二次元角度相関測定と解析

窒化リチウムはLi化合物中でLiイオン伝導度が最も高い固体電解質として注目されている。¹³⁾ しかも、結晶構造が、六方晶の単位胞に1分子と、非常に簡単で、且つ、極く新しく見出された物質なので、その化学結合について種々の新しい測定手段の格好の研究対象になっている。¹⁴⁾

X線回折¹⁵⁾やCompton散乱^{16,17)}によって、他の固体では余り見られないN³⁻の存在が明らかにされている。N³⁻の2p軌道は大きく広がっていて、周囲のイオンと強く相互作用をしていると考えられるが、それに関する実験は未だない。陽電子消滅による研究も既になされている¹⁸⁾が、主にLi欠陥の挙動に注目したものである。

我々も、陽電子の寿命測定によるLi欠陥の温度変化について以前報告した。¹³⁾ その際、Czochralski法、帯熔融法、及び徐冷法によって育成した単結晶試料中の陽電子寿命スペクトルの測定を行ったが、その結果最も長寿命成分の少ない、Czochralski法による単結晶について陽電子消滅ガンマ線二次元角度相関測定を行う事にした。寿命スペクトルは $\tau_1=209$ p秒、 $\tau_2=361$ p秒(14%)である。これは、デンマーク工科大学での高純度試料での寿命スペクトル： $\tau_1=208$ p秒、 $\tau_2=360$ p秒(16%)¹⁸⁾と非常に良く一致している。 τ_2 成分の存在が、試料のどの様な欠陥（陽電子状態）に対応しているか明らかではないが、陽電子の消滅様式が2種類ある事は、二次元角相関測定の結果の解析が簡単ではない事を意味している。ここでは取敢えず、第2成分14%を無視して解析を進める。

運動量の積分軸（ガンマ線の進行方向）を六方晶の[100]及び[001]（c軸）にとって測定した二次元角相関の測定結果を、それぞれ、図3.7及

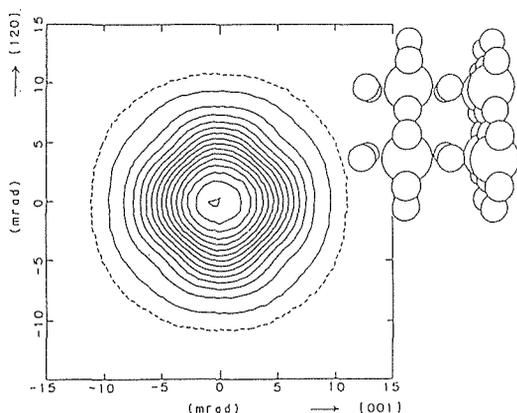


図3.7 Li₃Nの二次元角度相関。積分軸は[100]で、この方向から見た結晶構造を右上に示す。小丸はLi、大丸はNに対応する。

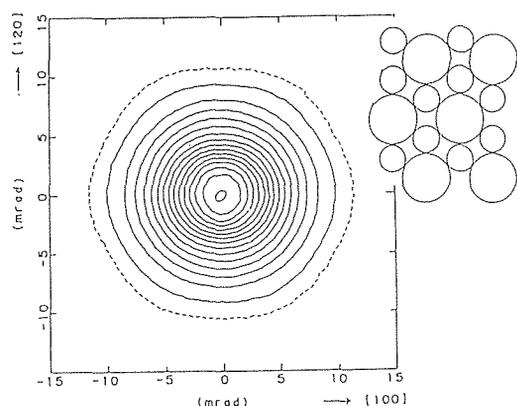


図2.8 Li₃Nの二次元角度相関。積分軸は[001]で、c面内のイオン配置を右上に示す。小丸はLi、大丸はNに対応する。

び図3.8に示す。各々の方位から見た結晶構造の図を添えた。これらは、室温での測定結果であるが、20°Kの測定結果も殆んど違いが見られない。

Li₃Nの形式的な電子配置は、Li：(1s)²、N：(1s)²、(2s)²、(2p)⁶であり、陽電子は大半が大きく広がったN 2p電子と消滅するので、図3.7、図3.8の二次元角度相関は、N 2p電子の各々の方向から見た運動量分布であると考えられる。図3.7では、運動量分布は[120]及び[001]（c軸）方向に伸びている。従って、実空間では、N 2p軌道は、隣接するLiイオン（もしくはNイオン）を避けるように歪んでいるものと考えられる。図3.8では、運動量分布は、隣接するNイオン方向に伸び、Liイオン方向で縮んでいる。実空間では、その逆になっていると考えられる。この様子を定量的に解析するため、LCAO法を用いる。

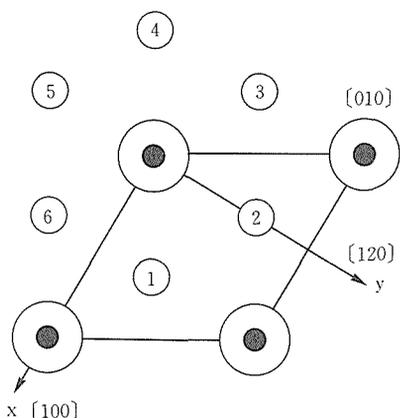


図3.9 Li_3N の結晶構造のc面への射影。大丸はN, 小丸はNと同一面上のLi(2)イオン, 黒小丸はNの上下($\pm c/2$)に配位するLi(1)イオンを示す。

図3.9の如く、座標軸をとり、中心にNイオン、同一c面内に配位するLiイオン(Li(2))を1~6と番号付ける。c軸上の上下に配位するLiイオン(Li(1))を、それぞれ7, 8番とする。現在、問題にするのは、Nの2p状態なので、基底の原子軌道として、N 2p軌道(3個)と、周りの8個のLi 2s軌道を選んだ。Compton散乱の結果を解析する際に、Pattison達は、¹⁷⁾基底として、形式的に占有されている状態の原子軌道のみを採った(Liでは、1sのみで、2sは除いた)が、我々は、エネルギー的にN 2pに近いのは、Li 2sであるため、こちらの軌道の方がより重要であると考え、これらを基底にして、最近接原子間の相互作用をパ

ラメーターとした。Hamiltonian行列は、表3.2となる。重なり積分行列は、表3.2の対角要素を1とし、相互作用を対応する重なり積分で置き換えれば求められる。これらの非直交系を基底にした永年方程式は、重なり積分行列で再規格化¹⁹⁾する事によって解け、N 2p状態のLCAO-MOは、形式的に次式で与えられる。

$$\Psi_x(r) = p_x + \frac{1}{2} f (s_1 - s_3 - s_4 + s_6), \quad (1)$$

$$\Psi_y(r) = p_y + \frac{1}{\sqrt{3}} f \{s_2 - s_5 + \frac{1}{2} (s_1 + s_3 - s_4 - s_6)\}, \quad (2)$$

$$\Psi_z(r) = p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} g (s_7 - s_8), \quad (3)$$

ここでf, gは永年方程式を解いて求められるLCAO係数である。

陽電子の波動関数は、Li-N距離が短いため、これ迄の変分法²⁾に、次節で述べる隣接イオン補正を加えた方法で求めた。

$$\Psi^N(\mathbf{r}) = D^{-1/2} \{ 1 - 0.935 \exp(-0.468 r - 0.185 r^3) \}, \quad (4)$$

$$\Psi^{Li(1)}(\mathbf{r}) = D^{-1/2} \{ 1 - 0.643 \exp(-0.536 r - 0.280 r^3) \}, \quad (5)$$

$$\Psi^{Li(2)}(\mathbf{r}) = D^{-1/2} \{ 1 - 0.765 \exp(-0.678 r - 0.181 r^3) \}, \quad (6)$$

ここで、 $D = 252.56$ は単位胞内での規格化定数である。これらを図3.10に示す。

基底のAOとして、Herman-Skillmanの波動

表3.2 Li_3N のLCAO-MO Hamiltonian行列

	p_x	p_y	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	p_z	s_7	s_8
p_x	E_p		$\sqrt{3} a/2$		$-\sqrt{3} a/2$	$-\sqrt{3} a/2$		$\sqrt{3} a/2$			
p_y		E_p	$a/2$	a	$a/2$	$-a/2$	$-a$	$-a/2$			
s_1			E_s	c				c		d	d
s_2				E_s	c					d	d
s_3					E_s	c				d	d
s_4	$a = (sp\sigma)_2$					E_s	c			d	d
s_5	$b = (sp\sigma)_1$						E_s	c		d	d
s_6	$c = (ss\sigma)_2$							E_s		d	d
p_z									E_p	b	$-b$
s_7										E_s	
s_8											E_s

対称行列なので、右上三角部のみを示す。

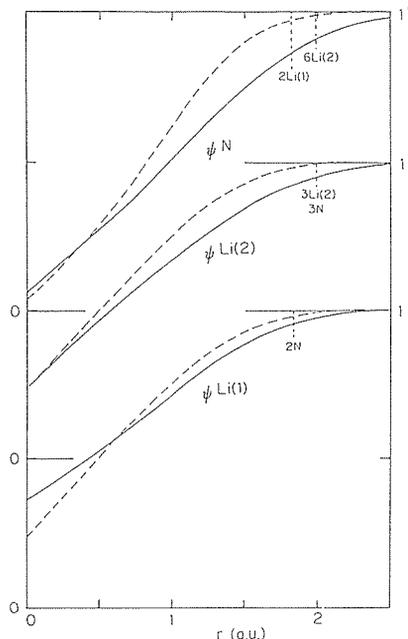


図3.10 Li_3N 中の陽電子波動関数。N, Li(2), Li(1)イオンを中心とする振舞いを示す。実線は隣接イオン補正を入れて求めた結果を、破線はそれなしでの結果を示す。動径上に、各サイトでの隣接イオンとその配位数を示す。

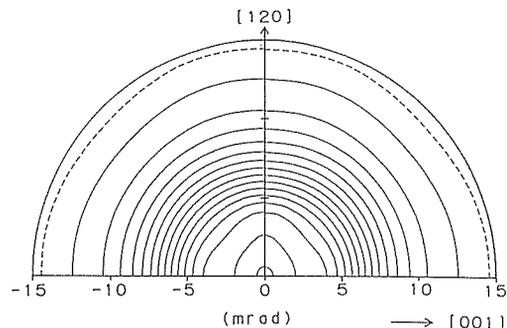


図3.11 イオン結合モデルによる Li_3N の二次元角度相関。積分軸は[100]方向。

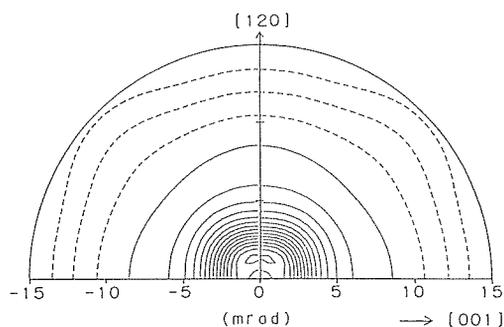


図3.12 部分的共有結合モデルによる Li_3N の二次元角度相関。積分軸は[100]方向。

関数²⁰⁾を用いると、重なり積分は、 $O(\text{sp}\sigma)_2 = 0.1743$, $O(\text{sp}\sigma)_1 = 0.1738$, $O(\text{ss}\sigma)_2 = 0.6751$, $O(\text{ss}\sigma)_1 = 0.5098$ と求まる。通常は、相互作用パラメーター、もしくは式(1)~(3)中の f , g を当てはめパラメーターとし、電子-陽電子の波動関数の積の Fourier 変換の 2 乗和で求められる運動量分布が、測定された二次元角度相関をうまく再現する様に決める事により解析を進めている。今回は、少し異なった進め方をする。次の二つの場合を考える。

- i) 重なり積分行列の再規格のみを考え、AO間の相互作用は零とする。これは純粋なイオン結合の場合に対応し、 $f = -0.106$, $g = -0.127$ と求められる。この場合の100方向の二次元角度相関(図3.7に対応)は、図3.11の様に計算される。
- ii) AO間の相互作用をHarrisonの教科書²¹⁾のSolid State Tableを用いて見積る。即ち $E_p = -11.47\text{eV}$, $E_s = -5.48\text{eV}$, $(\text{sp}\sigma)_2 = 3.158\text{eV}$, $(\text{sp}\sigma)_1 = 3.733\text{eV}$, $(\text{ss}\sigma)_2 = -2.403\text{eV}$, $(\text{ss}\sigma)_1 = -1.301\text{eV}$ を用いると、 $f = 0.492$, $g = 0.494$ と求められる。これは、

部分的に共有性がある場合に相当し、100方向の二次元角度相関は、図3.12の様に計算される。

モデル計算の図3.11, 図3.12を、測定値図3.7と比べると、明らかにイオン結合モデルの図3.11の方が測定値に近い事が判る。共有結合モデル(図3.12)では、結合によりN 2p状態が拡がり、運動量分布が逆に縮んでいる。イオン結合モデル(図3.11)では、Li 2sとの重なり(積分)再規格化のため、N 2p状態は、隣のLiイオンと接する方向では収縮し、運動量分布では、逆にその方向へ伸びている。従って、測定結果の図3.7は、 Li_3N が純粋なイオン結晶である事を示していると言える。

しかし、同様の計算を001(c軸)方向の二次元角度相関について実行してみると、運動量分布が、隣のLiイオン方向に伸びるか、Nイオン方向に伸びるかは、式(1)~(3)中の f , g 及び、基底にとるN 2p, Li 2s軌道の拡がり方に微妙に依存している様である。これは、c面内では、隣接のLi及び

Nイオンが角度 30 度毎に配位しており、異方性の小さい s, p 軌道の結合を通して、この配位状態の影響が現れているためであろう。今後は、上に述べた要素を精密に取扱う、及び Li (1)と Li (2)の 2s 軌道を独立なものとして取扱う、また、陽電子寿命の長寿命成分 (14%) に対応しているであろう Li (1)もしくは Li (2)欠陥に捕捉された陽電子のもたらず運動量分布を見積る等、測定結果に含まれる情報をより細かく取出す事が必要である。

本研究は、石井敏彦氏、佐藤忠夫氏、森泰道氏と共同で行ったものである。

3.4 化合物半導体中の電子運動量分布

3.4.1 LCAO バンド計算

我々はこれ迄、LCAO 法を遷移金属酸化物の陽電子消滅ガンマ線角度相関による運動量分布の解析に用いてきた。ここでは、この方法を、電子状態がより非局在化している。Ge や GaAs 等の半導体に適用し、定式化の精密化を計る。

これらダイヤモンド型や閃亜鉛鉱(Zinc Blende)型構造の半導体のバンド計算は数多くある。その大半は、電子状態が非局在化している事を反映して、OPW や擬ポテンシャル法等、平面波展開に基づいた計算である。しかし我々は、LCAO(原子軌道一次結合)法に固執する。計算の便より、結晶を原子の集まりと見、その間の相互作用を調べるという物理・化学的な描像の枠組に意義を見るからである。近年、半導体の表面や欠陥、また非晶質半導体など、非周期系への興味から、これらへも適用可能な LCAO 法が見直され、経験的・非経験的(第一原理からの)計算を含め、多くの研究がなされつつある。²²⁻²⁸⁾ 非経験的な計算の場合には、基底を多くして、相互作用、重なり積分を遠く迄とつても、計算量が増えるが、原理的には計算可能である。しかし、ここで目指しているように、実験(もしくは信頼できる計算)結果の情報をいよいよとする経験的な計算の場合には、基底を多くとり、相互作用、重なり積分等のパラメータを増やすと、これらが決まらなくなるおそれがある。また少な過ぎると、パラメータが物理的に無理な値をとる事も起こる。必要且つ最小限の基底とパラメータを選ぶ事が重要である。

エネルギー分散のみに興味がある経験的計算の場合には、基底に直交系(Wannier 関数系)を仮

定し、対角的重なり積分行列とする事が多い。しかしこれは、基底のエネルギー自体が結晶運動量依存性をもつ筈であり、一般的には良い近似とは言えない。特に、我々の場合は、波動関数に興味がある訳なので、非直交性を初めから考慮する必要がある。実際、重なり積分と、それに対応する相互作用は、エネルギー分散を決める場合でも独立なパラメータである。

基底に関しては、単位胞当り 2 個の原子の、それぞれ s 及び 3 個の p 軌道、合計 8 個の AO をとるのが基本である。^{22,23,25,27)} この基底が、相互作用のため、結合軌道 4 個(価電子帯)と、反結合軌道 4 個(励起・伝導帯)に分裂する。しかし、伝導帯の高い所や、価電子帯の深い所をより良く記述するため、各々 5 個の d 軌道を導入したり、^{24,25)} より簡単に各々 1 個の励起状態: s* を導入する^{26,28)}事が行われている。経験的計算の場合、先に述べた理由で、更に 10 個も基底を増やす事は無理である。また、実際に Ge の場合に適用した結果、s*軌道を含め、非直交性を無視する²⁶⁾よりは、s*軌道を含めず、非直交性を入れた方が、価電子帯のみならず、低い伝導帯をも良く記述できる事が判明した。

結局、我々は、単位胞当り 2 個の原子の、それぞれ s 及び 3 個の p 軌道、合計 8 個の AO の Bloch 和を基底にとり、これらの間の相互作用(移動積分)と重なり積分としては、各々、第 2 近接間迄をパラメータとして採用した。Hamiltonian 行列を表 3.3 に示す。重なり積分行列は、表 3.3 の対角要素を 1 とし、相互作用を対応する重なり積分で置き換えれば得られる。

以上の枠組で、各軌道のエネルギー、相互作用、重なり積分をパラメータ(ダイヤモンド型の場合、全部で 14 個、閃亜鉛鉱型の場合は 22 個)として、Chelikowsky, Cohen の非局所擬ポテンシャル計算によるバンド構造²⁹⁾に当てはめ、それらの値を決める。表 3.4 に、Si, Ge, GaAs, GaP について求めたパラメータの値を示す。これらのパラメータを用いて計算したバンド構造を、Ge (図 3.13), GaAs (図 3.14) について示す。

我々が必要なのは波動関数である。我々は、先ず求めた重なり積分を再現するように、基底の AO の拡がり調節する。即ち、Herman-Skillman の自由原子波動関数(動径部分)²⁰⁾に、Gauss 関数

表3.3 Zinc blende構造半導体のLCAOバンドHamiltonian行列

No	1	2	3	4	5	6	7	8
Basis AO	s_c	s_a	px_c	py_c	pz_c	px_a	py_a	pz_a

$$V_{ss} \equiv 4(ss\sigma)_1, \quad V_{sp} \equiv \frac{4}{\sqrt{3}}(sp\sigma)_1$$

$$V_{xx} \equiv \frac{4}{3}[(pp\sigma)_1 + 2(pp\pi)_1], \quad V_{xy} \equiv \frac{4}{3}[(pp\sigma)_1 - (pp\pi)_1]$$

$$U_\sigma \equiv (pp\sigma)_2, \quad U_\pi \equiv (pp\pi)_2$$

a = lattice constant (10.28 a.u. for Ge)

$$sx \equiv \sin(k_x a/4), \quad sy \equiv \sin(k_y a/4), \quad sz \equiv \sin(k_z a/4)$$

$$cx \equiv \cos(k_x a/4), \quad cy \equiv \cos(k_y a/4), \quad cz \equiv \cos(k_z a/4)$$

$$ssx \equiv \sin(k_x a/2), \quad ssy \equiv \sin(k_y a/2), \quad ssz \equiv \sin(k_z a/2)$$

$$ccx \equiv \cos(k_x a/2), \quad ccy \equiv \cos(k_y a/2), \quad ccz \equiv \cos(k_z a/2)$$

$$g_0 \equiv cx \cdot cy \cdot cz - i sx \cdot sy \cdot sz, \quad g_1 \equiv -cx \cdot sy \cdot sz + i sx \cdot cy \cdot cz$$

$$g_2 \equiv -sx \cdot cy \cdot sz + i cx \cdot sy \cdot cz, \quad g_3 \equiv -sx \cdot sy \cdot cz + i cx \cdot cy \cdot sz$$

$$H_{1,1} = E_{sc}$$

$$H_{1,2} = V_{ss} g_0$$

$$H_{1,3} = 0, \quad H_{1,4} = 0, \quad H_{1,5} = 0$$

$$H_{1,6} = V_{spca} g_1$$

$$H_{1,7} = V_{spca} g_2$$

$$H_{1,8} = V_{spca} g_3$$

$$H_{2,2} = E_{sa}$$

$$H_{2,3} = -V_{spac} g_1$$

$$H_{2,4} = -V_{spac} g_2$$

$$H_{2,5} = -V_{spac} g_3$$

$$H_{2,6} = 0, \quad H_{2,7} = 0, \quad H_{2,8} = 0$$

$$H_{3,3} = E_{pc} + 4U_{\pi c} \quad ccy \cdot ccz + 2(U_{\sigma c} + U_{\pi c}) \quad ccx(ccy + ccz)$$

$$H_{3,4} = -2(U_{\sigma c} - U_{\pi c}) \quad ssx \cdot ssy$$

$$H_{3,5} = -2(U_{\sigma c} - U_{\pi c}) \quad ssz \cdot ssx$$

$$H_{3,6} = V_{xx} g_0$$

$$H_{3,7} = V_{xy} g_3$$

$$H_{3,8} = V_{xy} g_2$$

$$H_{4,4} = E_{pc} + 4U_{\pi c} \quad ccz \cdot ccx + 2(U_{\sigma c} + U_{\pi c}) \quad ccy(ccz + ccx)$$

$$H_{4,5} = -2(U_{\sigma c} - U_{\pi c}) \quad ssy \cdot ssz$$

$$H_{4,6} = H_{3,7}, \quad H_{4,7} = H_{3,6}$$

$$H_{4,8} = V_{xy} g_1$$

$$H_{5,5} = E_{pc} + 4U_{\pi c} \quad ccx \cdot ccy + 2(U_{\sigma c} + U_{\pi c}) \quad ccz(ccx + ccy)$$

$$H_{5,6} = H_{3,8}, \quad H_{5,7} = H_{4,8}, \quad H_{5,8} = H_{3,6}$$

$$H_{6,6} = E_{pa} + 4U_{\pi a} \quad ccy \cdot ccz + 2(U_{\sigma a} + U_{\pi a}) \quad ccx(ccy + ccz)$$

$$H_{6,7} = -2(U_{\sigma a} - U_{\pi a}) \quad ssx \cdot ssy$$

$$H_{6,8} = -2(U_{\sigma a} - U_{\pi a}) \quad ssz \cdot ssx$$

$$H_{7,7} = E_{pa} + 4U_{\pi a} \quad ccz \cdot ccx + 2(U_{\sigma a} + U_{\pi a}) \quad ccy(ccz + ccx)$$

$$H_{7,8} = -2(U_{\sigma a} - U_{\pi a}) \quad ssy \cdot ssz$$

$$H_{8,8} = E_{pa} + 4U_{\pi a} \quad ccx \cdot ccy + 2(U_{\sigma a} + U_{\pi a}) \quad ccz(ccx + ccy)$$

表3.4 Si, Ge, GaAs, GaPのLCAOパラメーター

	Si	Ge	GaAs	GaP
E_{sc}	-6.0489	-7.5213	-9.7704	-9.5782
E_{sa}	—	—	-2.1779	-2.6798
E_{pc}	-.1074	-1.3321	-1.9739	-1.2906
E_{pa}	—	—	.3423	2.2545
V_{ss}	-9.0504	-8.0849	-6.3759	-8.4989
V_{spca}	5.4565	6.3714	6.5558	3.9219
V_{spac}	—	—	5.3793	6.0644
V_{xx}	.8408	.8909	1.9004	.4412
V_{xy}	4.6134	4.0719	3.8254	4.3399
$(pp\sigma)_{2c}$.3501	.6207	.9115	.6201
$(pp\sigma)_{2a}$	—	—	.9115	-.0066
$(pp\pi)_{2c}$.0068	-.0307	-.0804	-.1432
$(pp\pi)_{2a}$	—	—	-.0804	.1884
O_{ss}	.2618	.2220	.0713	.2454
O_{spca}	-.2489	-.4560	-.6947	-.2800
O_{spac}	—	—	-.3910	-.2153
O_{xx}	-.1224	-.4005	-.0576	-.1130
O_{xy}	-.5356	-.5113	-.6083	-.5305
$O(pp\sigma)_{2c}$	-.0432	-.0070	0	-.0219
$O(pp\sigma)_{2a}$	—	—	0	-.0826
$O(pp\pi)_{2c}$.0059	.0006	0	.0027
$O(pp\pi)_{2a}$	—	—	0	.0132

単位はeV, 重なり積分は無次元。

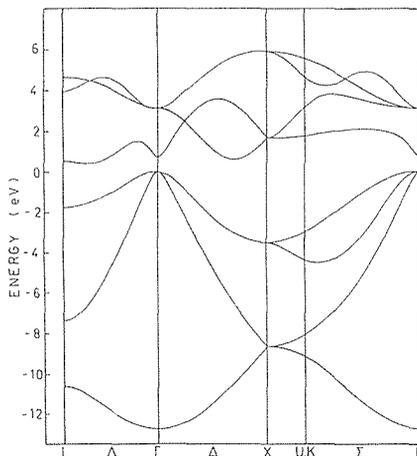


図3.13 GeのLCAOバンド構造。0 eV付近のエネルギーギャップの下は価電子帯, 上は伝導帯。

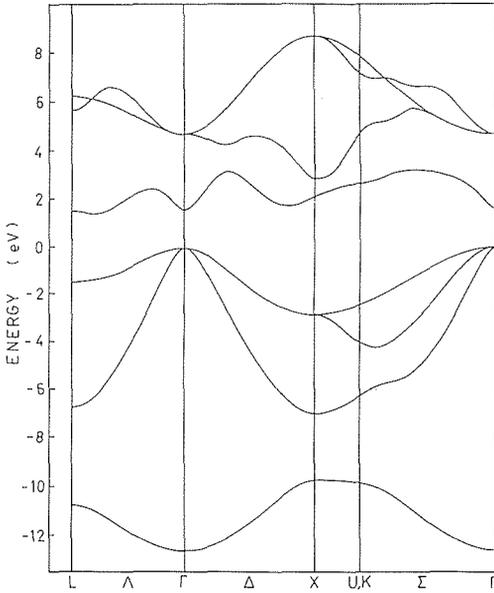


図3.14 GaAsのLCAOバンド構造。0 eV付近のエネルギーギャップの下は価電子帯，上は伝導帯。

を掛け、それらの間の重なり積分が、バンド構造当てはめで求められた重なり積分の値をもたらし様、Gauss関数の指数部係数を決めた。Gauss関数は、波動関数の内側の振舞いを殆んど変えないので、内殻軌道との直交性は損なわれない。波動関数は、これら基底の一次結合の係数を結晶運動量 k とバンドインデックス n の関数として ($f_j^n(k)$)、LCAO 永年方程式を解けば求められる：

$$\Psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j f_j^n(k) \sum_i \Psi_j^n(r - R_i - d_j) e^{ik \cdot (R_i + d_j)} \quad (7)$$

ここで、 R_i は、 i 番目の単位胞の位置、 d_j は単位胞内の j 番目のイオンの位置、 Ψ_j^n はそのイオンの基底 AO、 N は単位胞の数である。

3.4.2 陽電子波動関数の変分計算

電子状態を各イオンを中心とした原子状軌道 (AO) で展開する LCAO 法に対応して、物質中に拡がった陽電子状態を各イオンを中心とした変分関数 η_i で展開する。

$$\Psi^+(r) \propto 1 - \sum_i \eta_i(r_i), \quad (r_i \equiv |r - R_i|) \quad (8)$$

ここで R_i は i 番目イオンの中心位置である。 η_i としては、ガウス関数をより一般化したものを用いている。²⁾

$$\eta(r) = (1 - \delta) \exp(-\alpha r - \beta r^2 - \gamma r^3) \quad (9)$$

陽電子に対するポテンシャルとしては、中性電子ポテンシャル $V_i(r_i)$ の重ね合わせ (Mattheiss construct¹⁰⁾) を用いる。Hamiltonian は、原子単位 ($m = \hbar = e = 1$) を用いて、

$$H = -\frac{1}{2} \Delta + \sum_j V_j(r_j) \quad (10)$$

と書ける。すると、規格化定数 D と、非規格化エネルギー C は、それぞれ (体積 Ω の単位胞内で求めると)、

$$D \equiv \langle \Psi^+ | \Psi^+ \rangle = \Omega + \sum_i \int \{ \eta_i^2 - 2 \eta_i \} dr \quad (1 \text{ 中心項}) + \sum_{i \neq j} \int \eta_i \eta_j dr, \quad (2 \text{ 中心項}) \quad (11)$$

$$C \equiv \langle \Psi^+ | H | \Psi^+ \rangle = \sum_i \int \left\{ \frac{1}{2} (1 - \eta_i) \Delta \eta_i + V_i (1 - \eta_i)^2 \right\} dr \quad (1 \text{ 中心項}) + \sum_{i \neq j} \int \left\{ -\frac{1}{2} \eta_i \Delta \eta_j - 2 \eta_i \eta_j (1 - \eta_j) \right\} dr \quad (2 \text{ 中心項}) + \sum_{i \neq j \neq k} \int \eta_i V_j \eta_k dr, \quad (3 \text{ 中心項}) \quad (12)$$

と書け、エネルギーの期待値：

$$E(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i, i = 1, \dots) = C/D, \quad (13)$$

を最小にするように、パラメーター： $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i$ (i はイオンの種類だけある) を決める。

これ迄は、(10), (11)式を見積る際は、1 中心項のみを取っていた。NiO 等、イオンが比較的稠密配置する結晶構造の場合には、これは良い近似であ

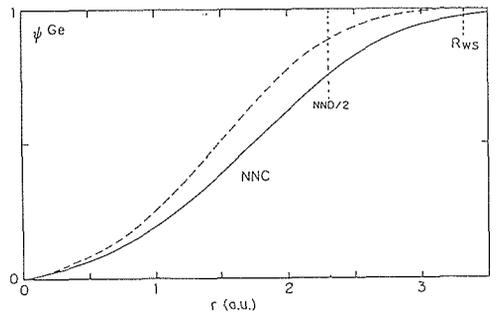


図3.15 Ge中の陽電子波動関数。実線は最隣接イオン補正を入れた計算結果、破線は1中心項のみによる計算結果。動径上に、最隣接イオン距離の半分と、Wigner-Seitzセルの半径を示す。

ると考えられるが、四面体配位の半導体や、 Li_3N の様に比較的疎な構造の場合には、隣り合うイオン間の η_i の重なりが無視できなくなる。今回は、最隣接イオン間の 2 中心項迄 (Li_3N の場合は第 2 近接間迄) の計算をした。図 3.15 に Ge の場合の結果を示す。 Li_3N の場合は、既に図 3.10 に示した。これらの結晶では、近似を上げると、1 中心項のみで決めた場合より、陽電子は、常に、イオンを避けるように拡がる事が判明し、2 中心項を含めた計算をすべきである事が判った。

3.4.3 運動量波動関数

結晶中で消滅する電子、陽電子対の波動関数を、各々独立に運動している (独立粒子近似: IPM) として扱い、各々の間の相関運動の効果を、運動量を保存したまま、対の消滅率が増加する (enhancement) という形でとり入れる事が行なわれている。この取扱いは、対以外の第 3 粒子との 3 体以上の相関が小さい事にその成功の基礎を置くものである。殊に、Fermi 面がない半導体、絶縁体では、enhancement は、運動量の強い関数ではない。³⁰⁾ 従って IPM の取扱いが良い近似である。

IPM では、消滅する対の運動量波動関数は、実空間での、各々の波動関数の Fourier 変換で与えられる。

$$\Phi_k(\mathbf{p}) = \int \Psi_k(\mathbf{r}) \Psi^+(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (14)$$

ここで、電子、陽電子の波動関数を LCAO 法 (式 (7), (8)) で書けば、

$$\Phi_k(\mathbf{p}) = \sqrt{N} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{p}) \sum_j f_j^0(\mathbf{k}) \phi_j^0(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_j}, \quad (15)$$

となる、ここで、

$$\phi_j^0(\mathbf{p}) = \int \Psi^+(\mathbf{r} + \mathbf{d}_j) \psi_j^0(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (16)$$

は、位置 \mathbf{d}_j にある基底の AO に対応する原子運動量波動関数である。

これに、(8) 式を代入して展開すれば、

$$\begin{aligned} \phi_j(\mathbf{p}) = & \int \{1 - \eta_j(\mathbf{r})\} \psi_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \\ & \text{(1 中心項)} \\ & - \sum_{i \neq j} \int \eta_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \\ & \text{(2 中心項)}, \end{aligned} \quad (17)$$

となる、簡単のため、バンドインデックス n を省略した。第 1 項を $\phi_j^1(\mathbf{p})$ 、第 2 項を $-\Delta\phi_j(\mathbf{p})$ と書

く。これ迄は、第 1 項の 1 中心項のみを計算していた。この場合、 $\psi_j(\mathbf{r})$ を動径部分と、角度部分 (球面調和関数) の積：

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \mathbf{R}_{n_l}(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (18)$$

で書き、第 1 項 $\phi_j^1(\mathbf{p})$ に代入すれば、

$$\phi_j^1(\mathbf{p}) = (-i)^l \mathbf{K}_{n_l}(\mathbf{p}) \mathbf{Y}_{lm}(\hat{\mathbf{p}}), \quad (19)$$

ここで

$$\mathbf{K}_{n_l}(\mathbf{p}) = 4\pi \int_0^\infty \mathbf{R}_{n_l}(\mathbf{r}) \{1 - \eta_j(\mathbf{r})\} \mathbf{j}_l(\mathbf{pr}) \mathbf{r}^2 d\mathbf{r}, \quad (20)$$

$(-i)^l$ の i は虚数単位、 \mathbf{j}_l は球 Bessel 関数である。以上の様に、実空間での基底 AO (式 (18)) と、運動量空間の AO が対称的に、同じ球面調和関数で書け、計算を見通し良く進める事ができた。

今回は、2 中心項：

$$\Delta\phi_j(\mathbf{p}) = \sum_{i \neq j} \int \eta_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (21)$$

を見積る。 \mathbf{d}_i を中心に考え、 i として最隣接のみをとると、 $\eta_i(\mathbf{r}_i)$ は \mathbf{d}_i を中心に局在しており、またその付近では、 $\psi_j(\mathbf{r})$ は、なめらかである。従って、

$$\begin{aligned} \Delta\phi_j(\mathbf{p}) \simeq & \sum_{i(N.N.)} \psi_j(\mathbf{d}'_i) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{d}'_i} \\ & \int \eta_i(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (22)$$

と書け、結局、一次元の Fourier 変換で近似できる。より細かく見ると、 \mathbf{d}_i 付近では、 $\eta_i(\mathbf{r}_i)$ は Gauss 関数、 $\psi_j(\mathbf{r})$ は指数関数的である。従って、これらの積の対数をとれば、2 次関数と、1 次関

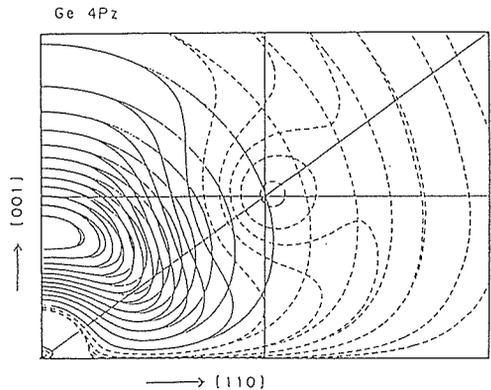


図3.16 Ge(110)面上での $4p_z$ 軌道 (左下を原点とする) の電子-陽電子波動関数。[111] 方向の最近接原子位置 (図中央) での陽電子関数を考慮した場合と、しない場合を重ねて示す。

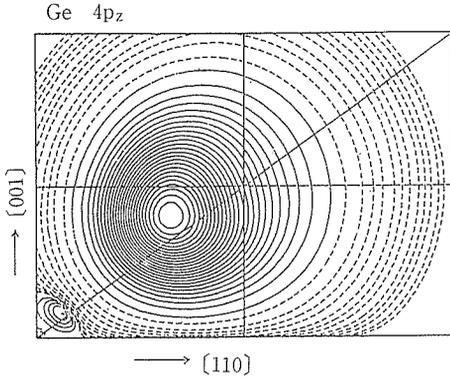


図3.17 Ge(110)面上での 4p_z軌道の電子-陽電子波動関数に対する最近接原子補正。即ち、図3.16に示した二つの場合の差。

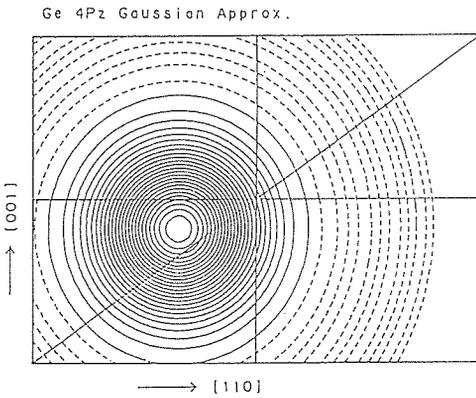


図3.18 Ge(110)面上での 4p_z軌道の電子-陽電子波動関数の最近接原子補正に対する Gauss 関数近似。図3.17, 3.18でピーク, 中心位置 d'_i は, 最近接原子位置 d_i から少しずれる。

数の和となり, その極大位置は d_i から d'_i へ少し移動する。

これらの状況を Ge 中の 4p_z 軌道について図示する。図 3.16 は, 111 方向の最近接原子位置での陽電子関数 η_1 を考慮した場合と, しない場合の 4p_z AO の電子-陽電子波動関数を示す。図 3.17 は, 図 3.16 での両者の差, 即ち, 式 (21) 中の $\eta_1(r_1) \psi_1(r)$ を 4p_z AO について示した。図 3.18 は式 (22) に対応して, 図 3.17 を, d'_i 中心の Gauss 関数で近似した様子を示した。

3.4.4. Ge と GaAs の二次元角度相関

測定された二次元角度相関は, 三次元的な電子-陽電子運動量分布の或る面への射影である。従って, 式(15)の運動量波動関数を, 占有されている価電子帯の 4 本のバンド n について, $p = k + G$ の全ての点で求める必要がある。対称性により結

晶運動量 k の張る空間 (Brillouin zone) の 1/48 が独立である。この zone の一辺を 40 等分し, この独立な領域内の合計 916 点の k 上で永年方程式を解き, 各バンドの LCAO 係数 $f_j^p(k)$ を求める。Zinc blende 構造では, 中心対称性がない事を反映して, NaCl 構造の場合とは異なり, 波動関数 (従って $f_j^p(k)$) が複素数となる。原子位置は, 単位胞内に, $d_c = (0, 0, 0)$ と $d_a = \frac{a}{4} (1, 1, 1)$ の 2 個である。逆格子点 G に関しては, 体心立方格子の格子点上に存在し, 式 (15) 中の位相因子は, $\exp(-iG \cdot d_c) = 1$, $\exp(-iG \cdot d_a)$ は, $\frac{2}{\pi} G \cdot d_a = 4m, 4m+1, 4m+2, 4m+3$ に従って, $1, -i, -1, i$ の値をとる。 G は $2\pi/a$ を単位として, 000, 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 333, 511 迄の全ての組合せを採り, これを中心とする各 zones で運動量波動関数を計算する。

この様にして得た運動量波動関数の絶対値二乗和が運動量分布であり, これを 110 軸方向に一次元積分したものが, 110 方向の二次元角度相関に対応する。

図 3.19 に Ge についての測定³¹⁾と, 計算結果を示す。図 3.20 には, GaAs についての測定³²⁾と, 計算結果を示す。図 3.19 と図 3.20 の魚網図は,

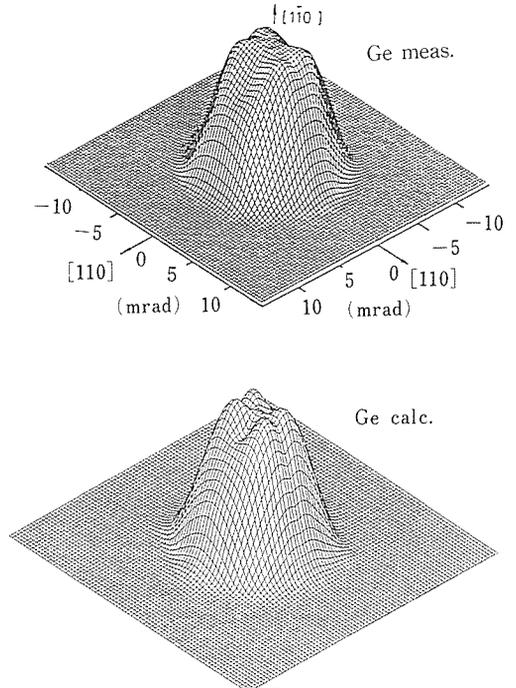


図3.19 Geの二次元角度相関の測定³¹⁾と計算結果。積分軸は [110]。

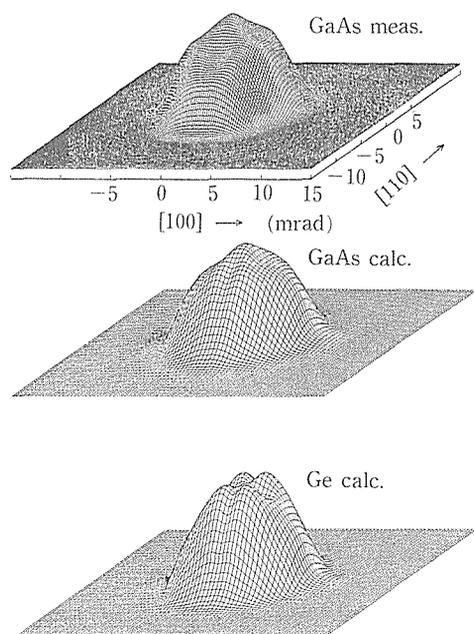


図3.20 GaAsの二次元角度相関の測定³²⁾と計算結果(上の2図)。下に、図3.19の下のGeの計算結果を、図3.20の方向からプロットしたものを示す。

プロットの方法が違うので、比較し難い。それで、図3.20の下に、図3.19の計算結果を、図3.20の

方向でプロットしたものを示す。

両者を比べると、i) Ge では中心が少しへこんでいるが GaAs では逆に、ピークになっている。ii) 両者とも共通の異方性構造をもっているが、Geの方が構造が顕著である、等の違いが見られる。この原因をより詳しく調べるために、Ge及びGaAsの各々のバンドからの運動量分布の寄与を、分離する。図3.21に、運動量空間の原点から、100, 110, 111の3つの主軸方向での運動量密度を、周期的 zone 形式での各バンド別に示した。

100, 111方向では、上の2つのバンドは縮退しているが、上の3つのバンドは主にP軌道で構成されている。この場合、(結晶運動量の各点で違うのであるが)、全般として、隣合う2個のイオン間のP軌道は、共有結合のため、互に反対方向を向く事になる。このため、第1 zoneでは、互のAOの運動量密度の寄与は打消し合う事になる(例えば、100方向で、上3本のバンドの運動量密度が、Geの場合は完全に零である)。このような打消し合い(一般には干渉効果)は、Geでは、相隣る2個のAOが同一であるため、完全であるが、GaAsの場合は不完全になる。以上の様な原因でGeとGaAsの二次元角度相関の違いが起っていると考えられる。図3.22に、運動量空間の010面と110面上での三次元的運動量密度を示す。GeとGaAsでの先に述べた違いが見られる。

ここで、実験の側に立戻ると、これら半導体系

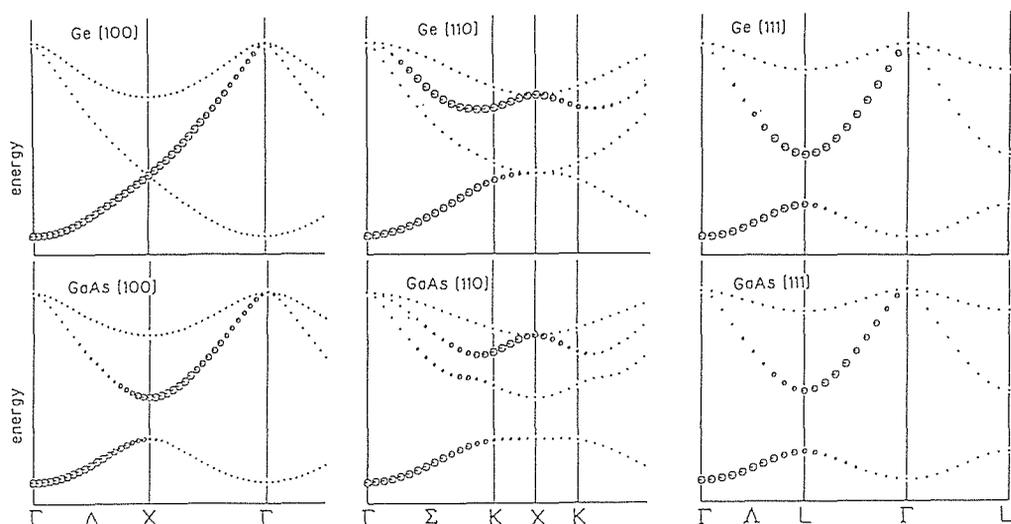


図3.21 GeとGaAsでの[100], [110], [111]軸上での各バンドからの運動量密度の寄与。密度は丸印の面積に比例する、点は零密度。

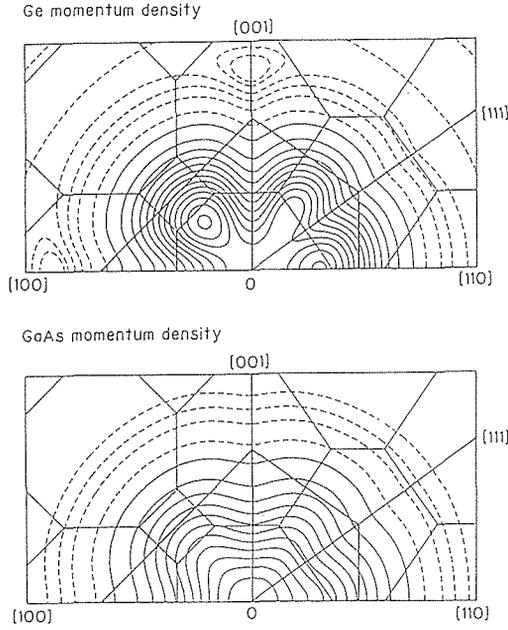


図3.22 GeとGaAsでの010, $\bar{1}\bar{1}0$ 面上での三次元運動量密度計算値。Brillouin zoneとJones zoneを書き入れた。

でも、試料に欠陥があると、二次元角度相関にピークが現れる³²⁾との事で、GaAsのピークは、その一部は欠陥によるのかも知れない。

Zinc blende 構造の化合物半導体系は、物質系としてかなりの拡がりをもつ。この系の陽電子消滅ガンマ線二次元角度相関法による研究は、今後発展させるべき課題と思われる。なお、この節での計算は、全て、3.4.2及び3.4.3節で述べた。1中心項のみによるものである。

3.4.5 二中心項補正

図 3.19 及び図 3.20 の測定と計算を比べる。Ge, GaAs 等の半導体では、単位胞当たり 8 個の価電子が、 $\{220\}$ 境界で囲まれる。いわゆる Jones zone に収容されている。^{33,34)} これを反映して、二次元角相関測定でも、運動量分布は、Jones zone の形をかなり忠実に現わしている。しかし、計算の方は、運動量密度は $\{220\}$ 境界での減少が緩か過ぎ、境界を越えて伸びている。この状況は、図 3.19 の計算結果を、等高線図として示した図 3.23 でより良く見られる。

この不一致の原因としては、3.4.3 節で述べた、独立粒子近似のためとも考えられる。即ち相関効果による enhancement が、Jones zone の内外の波動関数の特性の違いにより、この境界で大きく変

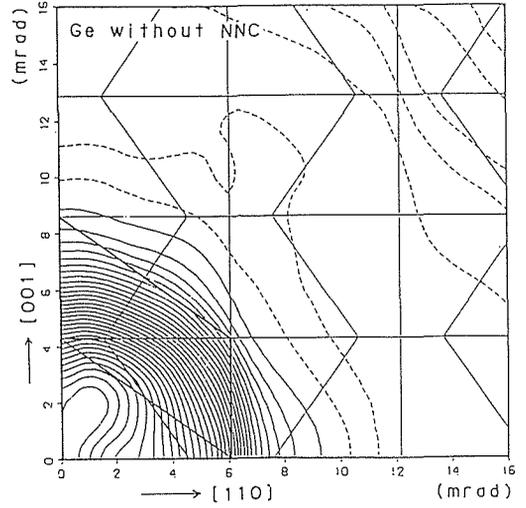


図3.23 Geの二次元角度相関計算結果。1中心項のみによる計算。

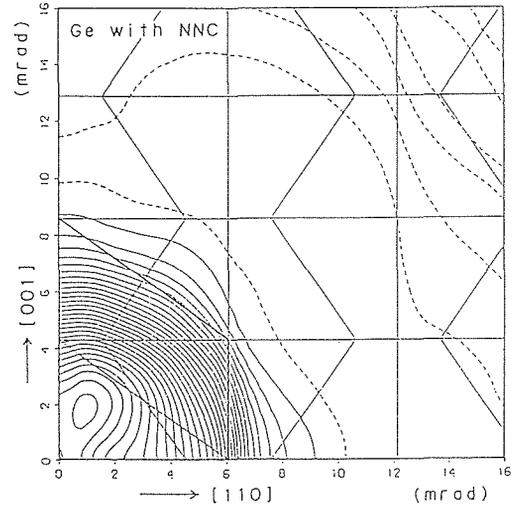


図3.24 Geの二次元角度相関計算結果、2中心項の最近接原子補正を入れた計算。

化し、外側ではむしろ“dehancement”になる³⁵⁾という考えである。しかし、図 3.19, 3.23 の計算は、式(17)の 1 中心項のみによるものであるという不備があるため、この式の 2 中心項を含めた計算を試みる。3.4.3 節で述べた近似を、各基底の軌道に対応する AO 運動量波動関数について行い、2 中心補正項を求める。運動量密度は、これら補正項を含めた和の絶対値二乗（の各占有状態についての和）で与えられるので、干渉項が存在し、補正項の寄与のみを取出す事はできないが、図 3.23 に対応する結果は、図 3.24 のように求められた。両者の差から、全運動量分布に対する補正項の寄

与は-7%である。補正項を含める事により、Jones zone境界で運動量分布はより急に減少し、測定結果に近づくが、まだ十分ではない。これはこの計算が、3.4.2節で述べた、陽電子波動関数決定の際に、多中心項を取り入れていない(即ち、図3.15の破線に対応する)結果を用いている事が、その一因であると思われる。2中心項を含めた計算(図3.15の実線)を用いれば、運動量波動関数に対する補正項も大きくなり、上の述べた傾向が更に強まり測定結果により近づくと考えられる。

3.5 低速陽電子ビームを用いたキャラクタリゼーション手法の開発

我々はこれまで、陽電子の消滅特性の測定を通じて、電子の運動量分布や試料中の欠陥構造に関する知見を得る研究を行ってきた。これまでの研究では、放射性同位元素 ^{22}Na の β^+ 崩壊によって発生する陽電子をそのまま用いてきた。 ^{22}Na から得られる陽電子のエネルギーは550keV以下の広い範囲にわたって分布している。しかしその多くは数+keV以上のエネルギーをもっており、入射した陽電子は試料の中に十分深く侵入し、表面に拡散してくる前に対消滅を起こしたり試料中の欠陥に捕捉されるので、これまで述べた消滅 γ 線の角度相関の測定や陽電子寿命の測定によって得られる知見は、バルクの状態についてのものと言って良かった。これに対して単一エネルギーの陽電子ビームが利用できるようになれば、エネルギーを変化させることにより陽電子の侵入深さを制御し深さ方向に関する知見を得たり、表面に関する情報を得ることが可能になる。また電子線の場合と同様に、低速の陽電子回折や陽電子のエネルギー損失分光ができれば、低速電子回折や電子のエネルギー損失分光と相補的な情報を得ることが可能になる。

歴史的には、単色の陽電子ビームを作り出して、利用しようという試みは、陽電子の消滅が物性の測定に用いられ始めたのと、ほとんど同じ頃からなされてきている。しかし、当時は得られるビーム強度も弱く、物質のキャラクタリゼーションの用いることは到底できなかった。

陽電子の固体中での挙動についての研究や、超高真空中での表面に関する研究が進展するにつれ

て、固体中に入射した陽電子の一部が拡散によって表面まで戻り、再放出される現象があることがあきらかになり、この現象を利用することにより、実用的な強度のビームが得られるようになってきた。^{3-36,3-37}そこで我々も低速陽電子ビームを発生させ、材料のキャラクタリゼーションに用いるための基礎研究を開始した。本研究は科学技術振興調整費による研究課題「新ビーム技術による高性能機能材料の分析・評価技術に関する研究」のうちの「高強度低速陽電子線を利用した分析・評価技術に関する研究」と平行して行ったものである。振興調整費による研究は、電子リニアックからの高速電子をターゲットに当てた時に発生する陽電子を活用して、 ^{22}Na などの放射性同位元素を用いた場合よりもはるかに強い単色陽電子ビームを発生させ、これを利用する技術の開発が中心となっている。これについては別に報告書が作成されるのでここでは触れないことにし、グループ研究との関連で行なった放射性同位元素を用いて低速陽電子を発生させるための研究についてのみ述べる。

3.5.1 陽電子の軌跡の解析

放射性同位元素を用いた場合の低速陽電子ビーム生成は次のようにして行なわれる。放射性同位元素からの高速の陽電子を減速材と呼ばれるタングステン金属等の中に打ち込んでやると、その多くは減速材中で消滅するが、一部は拡散し表面に到達する。タングステン等では、陽電子に対する仕事関数が負の値となっているため、表面に到達できた陽電子は仕事関数に相当するごく小さなエネルギーをもって再放出される。この陽電子を適当な電場あるいは磁場で誘導することにより単色の陽電子ビームを得ることができる。この低速陽電子の発生部には、最初の陽電子源である放射性同位元素からの γ 線や、減速材中で消滅した陽電子からの γ 線等が存在している。またこのようにして得られる低速陽電子は最初の高速の陽電子のほんの一部であるため、低速陽電子を用いて実験を行なうためには、低速陽電子をこの放射線強度の高い発生部からある程度離れた試料部に導く必要がある。低速陽電子の誘導の方法には静電レンズを用いて陽電子ビームを導く方式と、磁場を用いて横方向への拡散を防止して、陽電子を走らせる方式の二つがある。おおまかに言えば、静電レ

レンズを用いる方式は技術的により難しく輸送の効率も低いが、ビームの高輝度化などの技術を取り入れることが可能であり高品質のビームを得るのに適している。これに対し磁場を用いる方式は技術的にも容易で輸送の効率に優れているが、ビームの収束・高輝度化などの点では難がある。本研究では静電レンズを用いる方式を試みることにした。これは低速陽電子を用いたキャラクタリゼーションを進めて行くためには、高品質のビームが不可欠であるとの判断によるものである。振興調整費の課題である電子リニアックを用いた高強度ビームの発生では、磁場を用いる方式を採用している。電子リニアックを用いる方式では、低速陽電子の発生部での放射線強度が非常に高く、低速陽電子を遠くまで輸送する必要があるのと、パルス的に発生する陽電子を直流化する技術を開発するために、磁場を用いる方式の方が好ましかったためである。

低速陽電子を効率よく減速材から引き出したり、静電レンズを用いて低速陽電子を輸送するために、陽電子の軌跡を計算する必要がある、このための計算機プログラムを作成した。プログラムは有限要素法を用いた電界の計算プログラム、有限要素法を適用するための要素の作成および番号づけを支援するプログラム、計算された電界や磁界中での荷電粒子の軌跡を求めるプログラム、電位分布や陽電子の軌跡を作図するプログラムなどからなっている。中心となっている有限要素法のプログラムは根本等³⁻³⁹⁾によるものを一部改造したものであり、二次元および軸対称の三次元電位分布を計算できるようになっている。軌跡の計算に磁界による効果を含めることができるようにしているのは、同じプログラムを磁場で拘束する型のビームラインにおける軌跡の計算にも用いたためである。

3.5.2 減速材の配置に関する研究

上述の軌跡解析プログラムを用いて低速陽電子発生部の減速材の配置について検討した。³⁻³⁹⁾ 低速陽電子発生部については、放射性同位元素から発生する陽電子のうち、低速陽電子としての利用できるものの比率が高いこと、エネルギー単色性が良いこと、得られるビームの径や発散角度ができるだけ小さいことなどが望ましい特性である。これまでに用いられているもので効率や単色性な

どの特性が最も良かったものは、反射型と呼ばれるタングステンや銅等の単結晶に陽電子を入射し再放出される陽電子を結晶表面に垂直な方向に引き出す方式のものである。しかしながらこのような型の低速陽電子発生部を採用するためには、最初の陽電子発生用の放射性同位元素が、生成されたビームの邪魔にならない程度に小さなものになっている必要がある。アメリカなどでは、⁵⁸Co をタングステンの針の先端に電着したりすることにより、体積の小さな陽電子線源を製作し利用しているが、日本ではそのような線源の入手が困難であり、⁵⁸Co の寿命が半減期 71 日と比較的短いことから、陽電子線源としては²²Na を用いる必要がある。Na は Co と比較すると化学的に活性の高い元素であり、通常は Ni あるいは Ti などの薄い箔で密封した形で利用されるので、線源の外形も大きくなり、反射型の配置は採用できない。

²²Na 線源を使用した場合について、線源や減速材、引き出し電極などの配置を最適化する必要がある、いくつかの組合せについて電場や陽電子の軌跡の計算を行なった。そのうちの主なものは次の通りである。

a) 線源の前にタングステンのリボンをビームの方向に平行に並べたもの。リボンと線源の間に金属の薄膜を置いている。

b) a) と同様に線源の前にタングステンのリボンを並べるが、ベネチアン・ブラインドのようにビームの方向に対して傾けて置いたもの。

c) 線源の前にタングステンの筒型の電極を置いたもの。再放出される陽電子を引き出すための電極も筒型であるとする。

d) c) と同様であるが、再放出される陽電子を引き出すための電極はメッシュ型のものを使用する。

電場および陽電子の軌跡の計算はおのおののモデルについて引き出し電極に与える電位や電極までの距離などのパラメーターを変えて行なった。図 3-25, 3-26 に結果の一部を示す。電位分布を細い実線で、陽電子の軌跡を太い実線で示してある。ここにあげた例では、a) と b) についてはタングステン・リボンの幅は 1.5 mm でそれが 1.5 mm 間隔で並べられていると仮定している。引き出し電極はタングステン・リボンのへりから 1.5

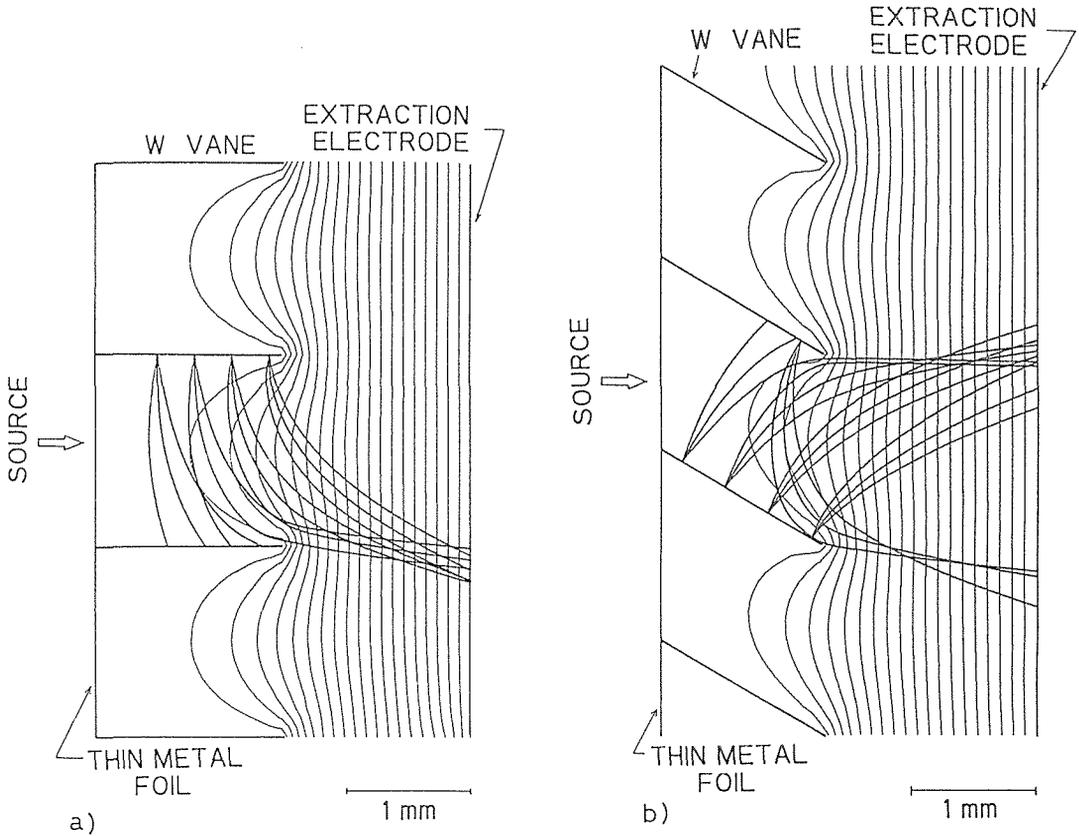


図3.25 低速陽電子発生部の電場分布(細い実線)および陽電子の軌跡(太い実線)。詳細については本文を参照。

mmの位置に置かれているものとした。電極として用いているメッシュは十分細かいとして、メッシュ自身の構造は無視している。b)の場合、リボンはビームの軸方向に対して30°傾いていると仮定した。a)とb)については計算は二次元で行なった。c)とd)については、軸対称性を仮定して計算を行なった。ここに示した例では減速材の円筒は内径6mm、長さが12mmとしてある。陽電子は2.5eVに相当する運動エネルギーをもって、表面に対して90°、90±10°の角度で飛び出してくるものとしている。引き出し電極の電位はいずれの場合も40Vにとっている。

このような計算のみから、線源や減速材の配置について定量的な比較を行なうことは困難であるが、定性的な傾向を知ることはできる。リボンを用いた場合は比較的広い範囲から再放出された陽電子がビームとして利用できる。b)のタイプの場合、傾けたリボンの線源側から放出された陽電子の多くは引き出し電極に直接到達することは

できず、隣のリボンにぶつかってしまう。しかしこの場合の入射エネルギーは放射性同位元素からの陽電子の場合とは異なり、はるかに小さなエネルギーになっているので、更に再放出される確率はかなり高いものと推定される。その場合はa)とb)とではビーム強度にそれほどの違いはないと思われる。当初、b)の場合はリボンが傾いているので、得られるビームの発散角度が小さくなるのではないかと予想して計算を行なったのであるが、結果的にはあまり違わなかった。円筒型の減速材を用いた二つの場合については、結果はほぼ同じである。どちらの場合も非常に狭い範囲から放出された陽電子だけがビームとして取り出すことが可能である。従ってこの型の減速材の場合は一旦減速材を飛び出した陽電子がもう一度減速材に低いエネルギーでぶつかった時の再放出の確率がどの程度になるかによってビーム強度は大きく影響される。いずれにしても、リボン型の減速材と比較すると、強度はかなり弱く、ビームの発散

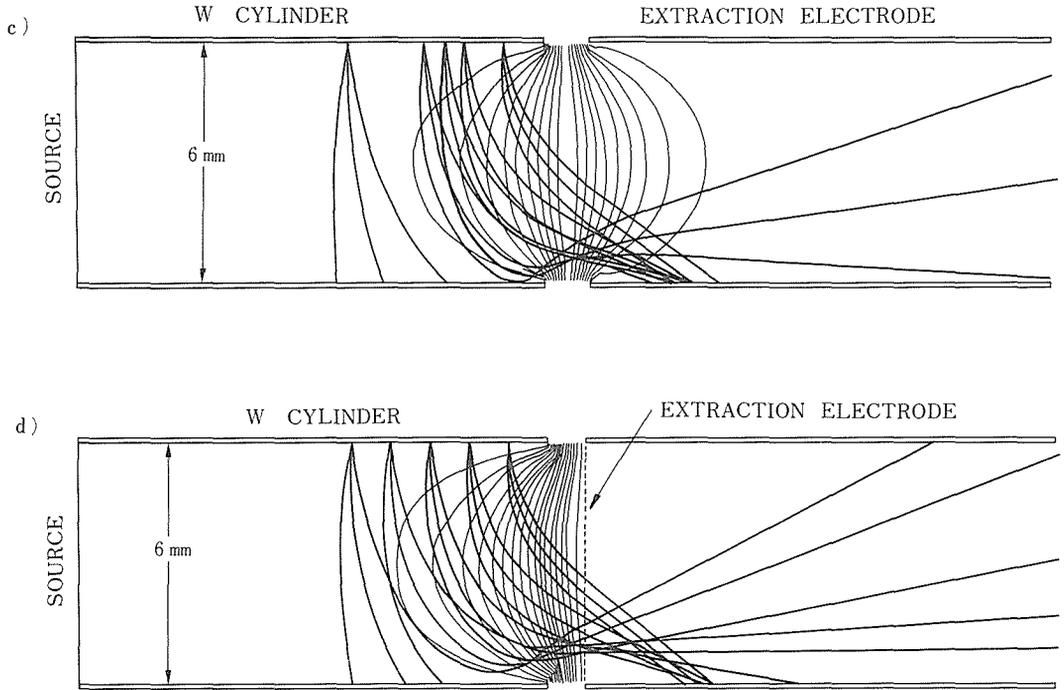


図3.26 低速陽電子発生部の電場分布(細い実線)および陽電子の軌跡(太い実線)。詳細については本文を参照。

角は小さくなることがあきらかである。c) と d) を比較すると一見したところ、d) の方が良い結果を与えているようであるが、これには多少問題がある。というのは d) では引き出し電極に用いるメッシュの構造を無視して計算をしているが、実際のビームでは、メッシュによるビームの乱れも無視できないものと考えられるからである。低速陽電子の発生部として考えた場合、本研究で目指しているような、高品質なビームを求める場合には c) の型が、振興調整費の課題で目指している強度の高いビームを求める時には a) や b) の型が好ましいと結論できる。但し、最近非常に薄いタングステンの単結晶膜が得られるようになっていたとの情報もあり、もしそれが入手でき、また安定に使用できるものならば、単結晶薄膜を用いた透過型の減速材が優れている可能性が高い。³⁻⁴⁰⁾

3.5.3 低速陽電子実験装置の設計および製作

図 3.27 に示すような低速陽電子実験装置を設計・製作した。上述のようにこのシステムは静電レンズ方式を採用している。陽電子ビームを得る

ためには高真空が必要であるが、本装置はできる限り市販の真空部品を用いて製作している。装置は低速陽電子発生部、ミラー・アナライザー、中間チャンバー、試料チャンバーから構成されている。低速陽電子の発生部は ^{22}Na 線源からの γ 線を防ぐため、タングステン合金および鉛で遮蔽されている。ミラー・アナライザーは、ここで低速陽電子ビームを曲げることにより、 ^{22}Na 線源からの高エネルギー陽電子や γ 線が中間チャンバーや試料チャンバーへ到達するのを妨げるために設けられている。中間チャンバーは高輝度化のためのものである。陽電子の回折などの実験のためには、細くてしかも発散角の小さなビームを必要とするが、上に述べたような方法で得られたビームはその要件を満たしていない。電子線の場合には絞りを使うことによって輝度を高くすることができるが、陽電子線の場合にはもともとの強度が大きくないので絞りを使用することはできない。そこで陽電子のビームを数 keV 程度のエネルギーに加速してビームの径を小さくし、再度減速材に打ち込み、そこから再放出される陽電子を利用す

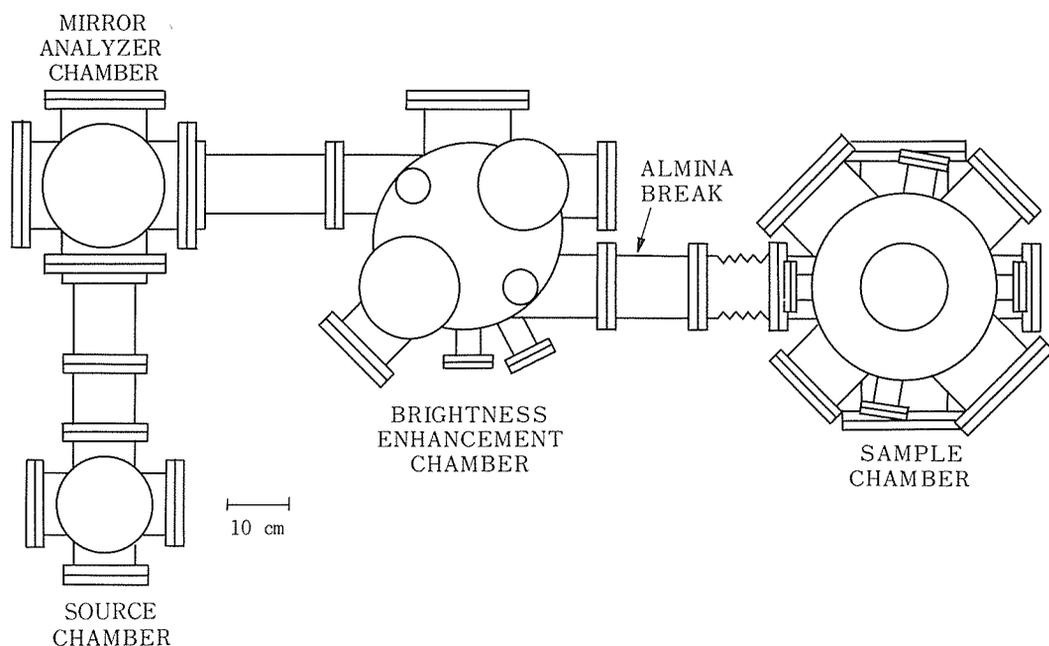


図3.27 低速陽電子実験装置の概念図。

ることにより輝度を高くする手法が開発されている。³⁻⁴⁾ この場合当然かなりの部分の陽電子が減速材の中で消滅してしまうので強度に関しては損であるが、それ以上にビームの径や発散角を小さくできるので、輝度を高くすることが可能になる。

中間チャンパーはこの高輝度化を行なうためのチャンパーである。高輝度化自身は振興調整費の課題となっているのでここでは詳細は省略する。高輝度化が必要でない時には、装置を組替えることにより、この中間チャンパーを省くことも可能なように設計されている。低速陽電子発生部と試料チャンパーの間にはアルミナを用いた絶縁ニップルが挿入されており、低速陽電子発生部全体の電位を上げることにより、陽電子線のエネルギーを50keVまで変化させることができるようになっていいる。試料チャンパーは19個のポートが上下二段に配置されており、Arイオン銃を用いた試料準備や反射型高速電子線回折(RHEED)、オージェ分光による表面のキャラクタリゼーションが上段のポートで、陽電子線を用いた実線が下段でできるようになっている。

装置全体はターボ分子ポンプ1台とイオン・ポンプ、チタン・サブリメーション・ポンプ各2台

のポンプで排気されており、現在までのところ試料チャンパーで 2×10^{-10} Torrの真空度が得られている。今後この装置を用いた陽電子ビームの作成、制御およびキャラクタリゼーション手法開発の研究を継続する予定である。

参考文献

- 1) T.Chiba, N. Tsuda : Appl. Phys. **5**, 37 (1974).
- 2) 無機材質研究所研究報告書第41号「水素タングステンブロンズに関する研究」p. 58 (1984).
- 3) P. E. Mijnarends : Phys. Rev. **178**, 622(1969).
- 4) T. Chiba : J. Chem. Phys. **64**, 1182 (1976).
- 5) C. R. A. Catlow, W. C. Mackrodt, M. J. Norgett, A. M. Stoneham : Phil. Mag. **40**, 161 (1979).
- 6) E. M. Logothetis, J. K. Park : Solid State Commun, **43**, 543 (1982).
- 7) P. K. Khowash, D. E. Ellis : Phys. Rev. **B36**, 3394 (1987), Phys. Rev. **B39**, 1908 (1989).
- 8) T. Chiba, T. Akahane : Proc. ICPA-8.
- 9) B. Fisher, D. S. Tannhauser : J. Electrochem. Soc. **111**, 1194 (1964).
- 10) L. F. Mattheiss : Phys. Rev. **B5**, 290 (1972).
- 11) T. Oguchi, K. Terakura, A. R. Williams : Phys. Rev. **B28**, 6443 (1983).
- 12) J. Hugel, C. Carabatos : Solid State Commun. **60**,

- 369 (1986).
- 13) 無機材質研究所研究報告書 46 号「窒化リチウムに関する研究」(1986).
- 14) A. Rabenau : *Solid State Ionics* **6**, 277 (1982).
- 15) K. Schwarz, H. Schulz : *Acta Cryst.* **A34**, 994 (1978).
H. Schulz, K. Schwarz : *Acta Cryst.* **A34**, 999 (1978).
- 16) P. Pattison, J. R. Schneider : *Acta Cryst.* **A36**, 390 (1980).
- 17) P. Pattison, N. K. Hansen, J. R. Schneider : *Acta Cryst.* **B 40**, 38 (1984).
- 18) H. E. Hansen, S. Linderoth, S. Skaarup, M. D. Bentzon, K. Petersen : *Positron Annihilation, Proc. ICPA-7*, ed. P. C. Jain, R. M. Singru, K. P. Gopinathan (Singapore, World Scientific, 1985) p. 702.
- 19) L. F. Mattheiss : *Phys. Rev.* **B2**, 3918 (1970).
- 20) F. Herman, S. Skillman : *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963).
- 21) W. A. Harrison : *Electronic Structure and Properties of Solids* (Freeman, New York, 1980).
- 22) D. J. Chadi, M. L. Cohen : *Phys. Stat. Sol.* **b68**, 405 (1975).
- 23) K. C. Pandey, J. C. Phillips : *Phys. Rev.* **B13**, 750 (1976).
- 24) E. O. Kane : *Phys. Rev.* **B13**, 3478 (1976).
- 25) D. J. Chadi : *Phys. Rev.* **B16**, 3572 (1977).
- 26) P. Vogl, H. P. Hjalmarson, J. D. Dow : *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983).
- 27) J. R. Chelikowsky, S. G. Louie : *Phys. Rev.* **B29**, 3470 (1984).
- 28) W. R. L. Lambrecht, O. K. Andersen : *Phys. Rev.* **B34**, 2439 (1986).
- 29) J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen : *Phys. Rev.* **B14**, 556 (1976).
- 30) T. Chiba, G. B. Dürri, W. Brandt : *Phys. Stat. Sol.* **b81**, 609 (1977).
- 31) R. N. West, J. Mayers, P. A. Walters : *J. Phys.* **E14**, 478 (1981).
- 32) 谷川庄一郎：私信。
- 33) N. F. Mott, H. Jones : *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Clarendon, Oxford 1936).
- 34) V. Heine, R. O. Jones : *J. Phys.* **C2**, 719 (1969).
- 35) K. Fujiwara, T. Hyodo : *J. Phys. Soc. Japan* **35**, 1133 (1973).
- 36) A. P. Mills, Jr., in "Positron Solid State Physics". ed. by W. Brandt and A. Dupasquier (North-Holland, 1983) p. 432.
- 37) P. J. Schultz and K. G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 701 (1988).
- 38) 小貫 天, 中田高義, 根本 佐久良雄, "電気系有限要素法" (オーム社, 1983)
- 39) T. Akahane and T. Chiba, in "Proceedings of the International positron Workshop Munchen, 1988".
- 40) M. R. Poulsen, M. Charlton, J. Chevallier, B. I. Deutch, F. M. Jacobsen and G. Laricchia, in "Positron Annihilation, Proceedings of 8th International Conference on Positron Annihilation", ed. by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers (World-Scientific, 1989) 597.
- 41) A. P. Mills, Jr., *Appl. Phys.* **23**, 189 (1980).

4. 鉄属遷移金属元素を含む複合酸化物の合成 及びその物性に関する研究

4.1 序 論

希土類元素酸化物 (R_2O_3) と鉄属遷移金属酸化物 (M_2O_3 , $M'O$) との反応により、複合酸化物が生成されることはよく知られている。例えば、 RMO_3 (ペロブスカイト) 及び $R_3M_5O_{12}$ (ガーネット) 等がその代表例であろう。本章では、 $R_2O_3-M_2O_3-M'O$ 系 ($R=Sc, In, Y$ 及び Lanthanide elements, $M=Fe, Ga, Al$ 及び Cr , $M'=2$ 価陽イオン元素) に於いて出現する、 $(RMO_3)_n(M'O)_m$ 化合物 (n 及び m は、整数を示す。) の構造及び物性について報告する。 $MnO, FeO, CoO, NiO, CuO, ZnO$ 及び MgO と $R_2O_3-M_2O_3$ 系との間の固相反応により生ずる生成物の結晶構造と構成成分との間の関係から、 NiO が他の $M'O$ とはきわだって異なる性質をもっていることがあきらかにされた。なお、 $R_2O_3-Fe_2O_3-FeO$ 系、 $R_2O_3-Fe_2O_3-M'O$ 系及び $R_2O_3-Ga_2O_3-M'O$ 系については、既に、その一部分は、無機材質研究所研究報告書第21号及び41号に報告済みである。また、筆者は、“Hand-book on the Physics and Chemistry of Rare Earths” (Vol. 13, North-Holland. Pub. Co. edited by G.A. Gschneider, Jr. and LeRoy Eyring, 1990) に、 $R_2O_3-M_2O_3-M'O$ 系について、綜説を發表したので、この系についてのより詳細な、熱化学、結晶化学及び物性に関して、興味のある方は、それを参照していただきたいと考える。本章では、鉄属遷移金属酸化物のもつ性質を、他の酸化物との間の固相反応により生成する複合酸化物の解析を通して明らかにしようという立場から研究をすすめた。第2節では、 $In_2O_3-Fe_2O_3-CoO$ 系、 $In_2O_3-Ga_2O_3-CoO$ 系、 $In_2O_3-Fe_2O_3-CuO$ 系及び $In_2O_3-Ga_2O_3-CuO$ 系の高温に於ける相平衡状態図の研究結果について報告する。第3節では、 $InFeO_3(ZnO)_m$ ($m=1\sim 10$) のホモログス相の合成と結晶構造及び、その同型構造をもつ化合物の合成について報告する。おわりに $R_2O_3-M_2O_3-M'O$ 系に出現する化合物の結晶構造の分類結果について記す。第4節では、

YFe_2O_4 型構造内における遷移金属イオンの挙動を主として磁性学の立場から研究した結果を記した。なお、磁氣的性質に関する節のまえに、 $InFeO_3(ZnO)_m$ 型の結晶構造について簡単に論じた。

4.2 合 成

4.2.1 $In_2O_3-M_2O_3-M'O$ 系 ($M=Fe$ or Ga , $M'=Co$ or Cu) の高温に於ける相平衡¹⁾

R のイオン半径がランタンから順次ちいさくなるにつれて、系統的に、 $R_2O_3-M_2O_3-M'O$ 系の相平衡状態図が変化することは、既に報告済みである。 $R=In$ の場合にどのような結果になるかは大略、予想が可能であったが、古典的な急冷法によって確認した。出発物質としては、酸化インヂウム (In_2O_3)、 M_2O_3 ($M=Fe$ or Ga) 及び $M'O$ ($M'=Co$ or Cu) の粉末を用いた。 $M'=Cu$ の場合は、大気中、 $M'=Co$ の場合は、Pt管内に封入、所定時間加熱後、大気温度に急冷した。相の同定及び格子定数の測定は、粉末X線回折法によってなされた。またいくつかの粉末試料は、電子線回折法及び光学顕微鏡法により観察された。

(1) 1000°Cに於ける $In_2O_3-Fe_2O_3-CuO$ 系

$CuO-In_2O_3$ 系には、 $In_2Cu_2O_5$ が存在する。 $In_2O_3-Fe_2O_3-CuO$ 系では、 $(InFeO_3)_nCuO$ ($n=1, 2$ 及び 3) が存在し、それらは、 $(YbFeO_3)_nFeO^{2,3)}$ と同型である。即ち、 $InFeO_3(CuO)$ の構造は、 $InO_{1.5}$ 及び $(FeCu)O_{2.5}$ の各層からなり、 $(InFeO_3)_2CuO$ 及び $(InFeO_3)_3CuO$ は、 $InO_{1.5}$ 、 $(FeCu)O_{2.5}$ 及び $FeO_{1.5}$ の各層からなりたっていると結論される。 Cu^{2+} は、 Fe^{3+} と共に、5配位の酸素をもっている。〈この章で記述された新しい各相の粉末X線データは、JCPDSに採録されているのでここに記載することは省略する。〉

(2) 1000°Cに於ける、 $In_2O_3-Ga_2O_3-CuO$ 系

この三元系には、 $(InGaO_3)_nCuO$ ($n=1$ および 2) が存在する。これらは、 $(YbFeO_3)_nFeO$ と同型である。即ち、 $(InGaO_3)CuO$ は、 $InO_{1.5}$ 層及び $(GaCu)O_{2.5}$ 層からなる層状構造であり、 $(InGaO_3)_2$

CuOは、 $\text{InO}_{1.5}$ 層、 $(\text{GaCu})\text{O}_{2.5}$ 層及び $\text{GaO}_{1.5}$ 層から成りたっている。

(3)1300°Cに於ける、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ 系

この三元系には、 $\text{InFeO}_3(\text{CoO})$ が存在し、その構造は、スピネル型である。スピネル型構造をとることが既に知られている、 Fe_2CoO_4 と $\text{InFeO}_3(\text{CoO})$ との間には、全域にわたって固溶体が存在する。この固溶域に於ける、化学組成と格子定数との関係は、図4.1の通りである。ほぼ直線関係が成立している。このスピネル構造内ではInは、

大部分が6配位を占めていると推定される。

(4) 1300°Cに於ける $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ 系

この三元系には、 $\text{InGaO}_3(\text{CoO})$ が存在し、その構造は、 YbFe_2O_4 型である。 Ga^{3+} は、 Co^{2+} と共に5配位の酸素をとり、 $(\text{GaCo})\text{O}_{2.5}$ 層を形成し、 $\text{InO}_{1.5}$ 層と共に、層状構造を構成している。スピネル型構造をとることが知られている Ga_2CoO_4 と $\text{InGaO}_3(\text{CoO})$ との間には、固溶体が一部分存在する。図4.2、図4.3、図4.4及び図4.5に、上述の4の系の相平衡状態図を示した。また、これらの系内に存在する三元系化合物の格子定数を表4.1に示した。

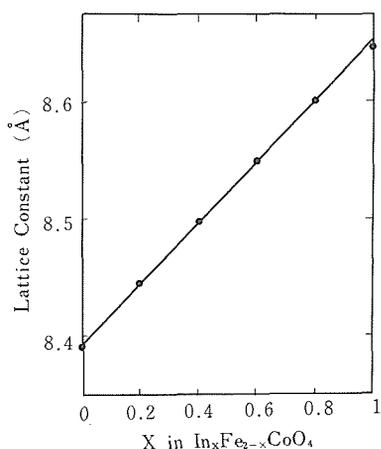


図4.1 スピネル型固溶体 $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{CoO}_4$ の格子定数

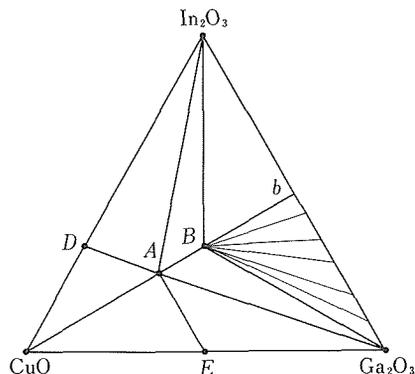


図4.3 1000°Cに於ける $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系の平衡状態図
 (A) InGaCuO_4 , (B) $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$, (D) $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, (E) Ga_2CuO_4 , (b) $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ (in moles)

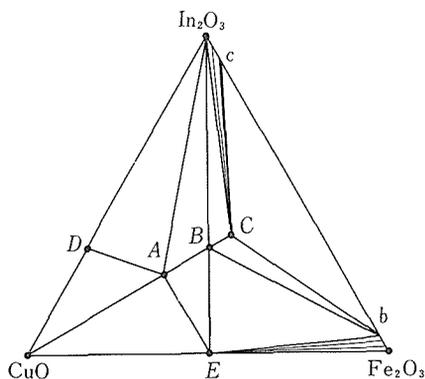


図4.2 1000°Cに於ける $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系の平衡状態図
 (A) InFeCuO_4 , (B) $\text{In}_2\text{Fe}_2\text{CuO}_7$, (C) $\text{In}_3\text{Fe}_3\text{CuO}_{10}$, (D) $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, (E) Fe_2CuO_4 , (b) $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.05 : 0.95$ (in mole), (c) $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.925 : 0.075$ (in mole)

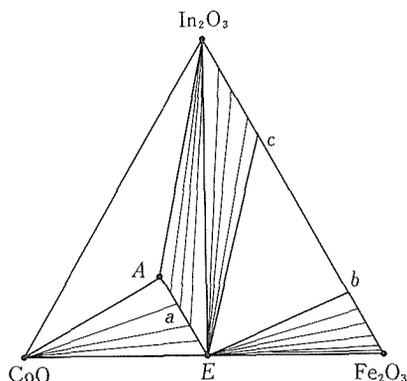


図4.4 1300°Cに於ける $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ 系の相平衡状態図
 (A) InFeCoO_4 (spinel), (E) Fe_2CoO_4 , (b) $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.25 : 0.75$ (in mole), (c) $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.60 : 0.40$ (in moles)

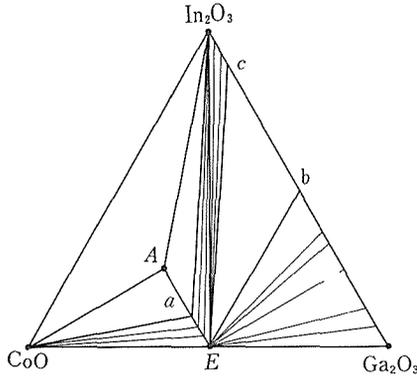


図4.5 1300°Cに於けるIn₂O₃-Ga₂O₃-CoO系の相平衡状態図

(A) InGaCoO₄ (YbFe₂O₄ type), (E) Ga₂CoO₄, (a) In₂O₃ : Ga₂O₃ : CoO = 0.10 : 0.40 : 0.50 (in moles), (b) In₂O₃ : Ga₂O₃ = 1 : 1 (in moles)

表4.1 図4.2～4.5に出現した化合物の格子定数(Å)

	InFeCuO ₄	InGaCuO ₄	InGaCoO ₄	In ₂ Ga ₂ CuO ₇
<i>a</i> (Å)	3.3743(4)	3.3497(2)	3.3091(2)	3.3319(1)
<i>c</i> (Å)	24.841(5)	24.822(3)	25.859(4)	28.697(2)
	In ₂ Fe ₂ CuO ₇	In ₂ FeGaCuO ₇	In ₃ Fe ₃ CuO ₁₀	
<i>a</i> (Å)	3.3515(2)	3.3421(2)	3.3432(3)	
<i>c</i> (Å)	28.871(3)	28.817(3)	61.806(6)	

なお、スピネル型構造のInFeCoO₄の焼結体試料が、東京理科大学・理学部の津田研究室に提供され、電気的・磁氣的性質が測定された。⁴⁾

4.2.2 InFeO₃(ZnO)_m (m = 1～10)の合成及びその結晶構造⁵⁾

In₂O₃-M₂O₃-M'O系 (M = Fe or Ga, M' = Co or Cu) には上述の通り、InMO₃(M'O) が高温で存在し、その構造は、YbFe₂O₄型かspinel型である。M' = Znの場合には、ホモロガス相、InMO₃(ZnO)_m (m = 1～10) が存在する。それらは層状構造をとり、m = 1の場合には、YbFe₂O₄型をとる。合成条件は以下のとおりである。In₂O₃, M₂O₃ (M = Fe or Ga) 及びZnO粉末を大気中で加熱、揮発性成分を除去した後、計算量を秤量、メノウ乳鉢内で十分に機械的に混合、白金管内に封入し、所定時間加熱後、大気温度で急冷した。得られた粉末試料の同定及び格子定数測定は、粉末X線回折法によりなされた。試料のうちいくつかは、電

表4.2 (A) InFeO₃(ZnO)_m (m = 1～10)の合成条件

Compounds	Mixing ratio (in mole) of starting compounds			Temperature (°C)	Heating period (day)
	In ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO		
InFeZnO ₄	1	1	2	1300	6
InFeZn ₂ O ₅	1	1	4	1300	13
InFeZn ₃ O ₆	1	1	6	1450	2
InFeZn ₄ O ₇	1	1	8	1450	2
InFeZn ₅ O ₈	1	1	10	1450	2
InFeZn ₆ O ₉	1	1	12	1450	1
InFeZn ₇ O ₁₀	1	1	14	1450	2
InFeZn ₈ O ₁₁	1	1	16	1450	7
InFeZn ₉ O ₁₂	1	1	18	1450	3
InFeZn ₁₀ O ₁₃	1	1	20	1450	7

表4.2 (B) InFeO₃(ZnO)_m (m = 1～10)の結晶構造データ(1)

Compounds	Lattice constants (Å)		Space Group
	<i>a</i>	<i>c</i>	
InFeZnO ₄	3.321(1)	26.09(1)	R $\bar{3}m$
InFeZn ₂ O ₅	3.309(1)	22.57(1)	P6 ₃ /mmc
InFeZn ₃ O ₆	3.300(1)	41.68(1)	R $\bar{3}m$
InFeZn ₄ O ₇	3.294(1)	32.99(1)	P6 ₃ /mmc
InFeZn ₅ O ₈	3.288(1)	57.28(1)	R $\bar{3}m$
InFeZn ₆ O ₉	3.283(1)	43.36(1)	P6 ₃ /mmc
InFeZn ₇ O ₁₀	3.279(1)	72.85(1)	R $\bar{3}m$
InFeZn ₈ O ₁₁	3.276(1)	53.75(1)	P6 ₃ /mmc
InFeZn ₉ O ₁₂	3.274(1)	88.41(1)	R $\bar{3}m$
InFeZn ₁₀ O ₁₃	3.272(1)	64.02(1)	P6 ₃ /mmc

子顕微鏡による格子像の観察に供された。またSEM像による表面観察もなされた。各化合物の合成条件、格子定数及び空間群、InO_{1.5}, (M, Zn)O_{2.5}, 及びZnO層の数などを表4.2に示した。同型構造をとる化合物、InGaO₃(ZnO)_m, InAlO₃(ZnO)_m, ScFeO₃(ZnO)_m, ScGaO₃(ZnO)_m及びScAlO₃(ZnO)_nの合成条件及び格子定数は、表4.3に示した。これらはいずれもInFeO₃(ZnO)_mと同型であると推定される。

4.2.3 RMO₃(M'O)_m型化合物の構造の分類

前節では、InMO₃(ZnO)_m及びScMO₃(ZnO)_mについて報告したが、In及びScの占める位置に、ランタナイドが入りうるか否かを実験的に調べた。得られたRMO₃(ZnO)_mの合成条件及び格子定数

表4.2(C) $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1 \sim 10$) の結晶構造データ(2)

Compounds	z	u	w	x	p	c(Å)/p
InFeZnO_4	3	1×3	1×3	0	12	2.174
$\text{InFeZn}_2\text{O}_5$	2	1×2	1×2	1×2	10	2.257
$\text{InFeZn}_3\text{O}_6$	3	1×3	1×3	2×3	18	2.316
$\text{InFeZn}_4\text{O}_7$	2	1×2	1×2	3×2	14	2.356
$\text{InFeZn}_5\text{O}_8$	3	1×3	1×3	4×3	24	2.387
$\text{InFeZn}_6\text{O}_9$	2	1×2	1×2	5×2	18	2.409
$\text{InFeZn}_7\text{O}_{10}$	3	1×3	1×3	6×3	30	2.428
$\text{InFeZn}_8\text{O}_{11}$	2	1×2	1×2	7×2	22	2.443
$\text{InFeZn}_9\text{O}_{12}$	3	1×3	1×3	8×3	36	2.456
$\text{InFeZn}_{10}\text{O}_{13}$	2	1×2	1×2	9×2	26	2.462

z : Molecular numbers in a unit cell

u : Number of $\text{InO}_{1.5}$ layersw : Number of $(\text{FeZn})\text{O}_{2.5}$ layers

x : Number of ZnO layers

p : Number of oxygen layers

表4.3(A) $\text{ScFeO}_3(\text{ZnO})_m$ の合成条件と格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants(Å)	
			a	c
$\text{ScFeZn}_2\text{O}_5$	1450	4	3.278(1)	22.51(1)
$\text{ScFeZn}_3\text{O}_6$	1450	5	3.274(1)	41.59(1)
$\text{ScFeZn}_4\text{O}_7$	1450	6	3.271(1)	32.92(1)
$\text{ScFeZn}_5\text{O}_8$	1450	6	3.267(1)	57.21(1)
$\text{ScFeZn}_6\text{O}_9$	1450	3	3.264(1)	43.62(1)
$\text{ScFeZn}_7\text{O}_{10}$	1450	2	3.263(1)	72.81(1)
$\text{ScFeZn}_9\text{O}_{12}$	1450	3	3.263(1)	88.51(2)

表4.3(B) $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 及び $\text{ScGaO}_3(\text{ZnO})_m$ の合成条件と格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants(Å)	
			a	c
InGaZnO_4	1450	1	3.295(1)	26.07(1)
$\text{InGaZn}_2\text{O}_5$	1300	5	3.292(1)	22.52(1)
$\text{InGaZn}_3\text{O}_6$	1450	4	3.288(1)	41.56(1)
$\text{InGaZn}_4\text{O}_7$	1450	6	3.284(1)	32.89(1)
$\text{InGaZn}_5\text{O}_8$	1450	8	3.280(1)	57.14(1)
$\text{InGaZn}_6\text{O}_9$	1450	10	3.275(1)	43.26(1)
$\text{InGaZn}_7\text{O}_{10}$	1450	2	3.274(1)	72.74(1)
ScGaZnO_4	1300	8	3.259(1)	25.91(1)
$\text{ScGaZn}_2\text{O}_5$	1300	8	3.262(1)	22.50(1)
$\text{ScGaZn}_3\text{O}_6$	1450	4	3.263(1)	41.54(1)
$\text{ScGaZn}_4\text{O}_7$	1450	6	3.262(1)	32.89(1)
$\text{ScGaZn}_5\text{O}_8$	1450	10	3.261(1)	57.10(1)
$\text{ScGaZn}_6\text{O}_9$	1450	6	3.258(1)	43.24(1)
$\text{ScGaZn}_7\text{O}_{10}$	1450	2	3.258(1)	72.74(1)

表4.3(C) $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ 及び $\text{ScAlO}_3(\text{ZnO})_m$ の合成条件と格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants(Å)	
			a	c
InAlZnO_4	1550	1	3.309(1)	26.33(1)
$\text{InAlZn}_2\text{O}_5$	1422	4	3.295(1)	22.56(1)
$\text{InAlZn}_3\text{O}_6$	1450	6	3.281(1)	41.35(1)
$\text{InAlZn}_4\text{O}_7$	1450	8	3.277(1)	32.72(1)
$\text{InAlZn}_5\text{O}_8$	1450	3	3.272(1)	56.80(1)
$\text{InAlZn}_7\text{O}_{10}$	1450	4	3.263(1)	72.24(1)
ScAlZnO_4	1550	1	3.242(1)	25.54(1)
$\text{ScAlZn}_2\text{O}_5$	1450	4	3.245(1)	22.24(1)
$\text{ScAlZn}_3\text{O}_6$	1450	6	3.242(1)	41.12(1)
$\text{ScAlZn}_4\text{O}_7$	1450	8	3.243(1)	32.55(1)
$\text{ScAlZn}_5\text{O}_8$	1450	3	3.245(1)	56.46(1)
$\text{ScAlZn}_6\text{O}_9$	1450	3	3.246(1)	42.93(1)
$\text{ScAlZn}_7\text{O}_{10}$	1450	2	3.247(1)	72.19(1)

表4.4(A) $\text{LuAO}_3(\text{ZnO})_m$ ($A = \text{Fe, Ga or Al}$) の合成条件と格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants(Å)	
			a	c
LuFeZnO_4	1350	2	3.411(1)	25.39(1)
$\text{LuFeZn}_2\text{O}_5$	1300	11	3.377(1)	22.13(1)
$\text{LuFeZn}_3\text{O}_6$	1450	3	3.358(1)	40.99(1)
$\text{LuFeZn}_4\text{O}_7$	1450	2	3.327(1)	32.53(1)
$\text{LuFeZn}_5\text{O}_8$	1450	2	3.327(1)	56.35(1)
$\text{LuFeZn}_6\text{O}_9$	1450	1	3.317(1)	42.96(1)
$\text{LuFeZn}_7\text{O}_{10}$	1450	3	3.310(1)	72.22(1)
$\text{LuFeZn}_9\text{O}_{12}$	1450	3	3.297(1)	87.84(1)
LuGaZnO_4	1350	3	3.400(1)	25.25(1)
$\text{LuGaZn}_2\text{O}_5$	1300	5	3.365(1)	22.05(1)
$\text{LuGaZn}_3\text{O}_6$	1450	6	3.344(1)	40.88(1)
$\text{LuGaZn}_4\text{O}_7$	1450	6	3.328(1)	32.45(1)
$\text{LuGaZn}_5\text{O}_8$	1450	5	3.320(1)	56.44(1)
$\text{LuGaZn}_6\text{O}_9$	1450	1	3.313(1)	42.80(1)
$\text{LuGaZn}_7\text{O}_{10}$	1450	5	3.307(1)	72.01(1)
$\text{LuGaZn}_8\text{O}_{11}$	1450	6	3.301(1)	53.17(1)
$\text{LuAlZn}_6\text{O}_9$	1450	8	3.313(1)	42.82(1)
$\text{LuAlZn}_7\text{O}_{10}$	1450	3	3.288(1)	71.54(1)
$\text{LuAlZn}_9\text{O}_{12}$	1422	4	3.279(1)	87.36(4)

表4.4(B) YbAO₃(ZnO)_m (A=Fe, Ga or Al) の合成条件と格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants(Å)	
			a	c
YbFeZnO ₄	1350	2	3.425(1)	25.28(1)
YbFeZn ₂ O ₅	1422	4	3.391(1)	22.05(1)
YbFeZn ₃ O ₆	1450	3	3.368(1)	40.84(1)
YbFeZn ₄ O ₇	1450	3	3.347(1)	32.45(1)
YbFeZn ₅ O ₈	1450	3	3.328(1)	56.50(1)
YbFeZn ₆ O ₉	1450	5	3.310(1)	42.92(1)
YbFeZn ₇ O ₁₀	1450	1	3.307(1)	72.19(1)
YbFeZn ₉ O ₁₂	1450	3	3.296(1)	87.79(1)
YbGaZnO ₄	1350	1	3.415(1)	25.09(1)
YbGaZn ₂ O ₅	1300	13	3.378(1)	21.98(1)
YbGaZn ₃ O ₆	1450	2	3.352(1)	40.76(1)
YbGaZn ₄ O ₇	1450	4	3.334(1)	32.38(1)
YbGaZn ₅ O ₈	1450	4	3.322(1)	56.39(1)
YbGaZn ₆ O ₉	1450	3	3.305(1)	42.80(1)
YbGaZn ₇ O ₁₀	1450	3	3.300(1)	72.07(1)
YbGaZn ₉ O ₁₂	1450	3	3.296(1)	87.66(1)
YbAlZn ₉ O ₁₂	1450	4	3.280(1)	87.11(1)
YbAlZn ₁₁ O ₁₄	1450	4	3.273(1)	102.60(1)

表4.4(C) TmAO₃(ZnO)_m (A=Fe or Ga) の合成条件と格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants(Å)	
			a	c
TmFeZnO ₄	1450	1	3.449(1)	25.28(1)
TmFeZn ₅ O ₈	1450	1	3.315(1)	56.61(1)
TmFeZn ₆ O ₉	1450	1	3.316(1)	42.87(1)
TmFeZn ₇ O ₁₀	1450	1	3.306(1)	72.57(3)
TmFeZn ₈ O ₁₁	1450	3	3.301(1)	53.42(1)
TmFeZn ₉ O ₁₂	1450	6	3.294(1)	87.77(1)
TmFeZn ₁₀ O ₁₃	1450	6	3.285(1)	63.74(1)
TmGaZnO ₄	1350	1	3.430(1)	25.07(1)
TmGaZn ₂ O ₅	1300	11	3.392(1)	21.93(1)
TmGaZn ₃ O ₆	1450	3	3.357(1)	40.70(1)
TmGaZn ₄ O ₇	1450	3	3.331(1)	32.38(1)
TmGaZn ₅ O ₈	1450	3	3.314(1)	56.50(1)
TmGaZn ₆ O ₉	1450	4	3.309(1)	42.84(1)
TmGaZn ₇ O ₁₀	1450	4	3.300(1)	72.11(1)
TmGaZn ₉ O ₁₂	1450	3	3.292(1)	87.70(1)

表4.4(D) RAO₃(MO) (R=Sc, In, Lu, Yb, Tm or Y, A=Fe(III), Ga, Cr or Al, M=Mg, Mn, Co, Cd or Ni) の合成条件と格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants(Å)	
			a	c
ScGaMgO ₄	1400	7	3.272(1)	25.62(1)
ScAlMgO ₄	1400	8	3.236(1)	25.15(1)
InAlMgO ₄	1550	2	3.290(1)	25.66(1)
ScAlMnO ₄	1400	5	3.260(1)	25.98(1)
InFeMnO ₄	1100	5	3.356(1)	26.40(1)
InAlMnO ₄	1500	5	3.319(1)	26.21(1)
InAlCoO ₄	1400	7	3.301(1)	25.74(1)
ScAlCoO ₄	1400	13	3.247(1)	25.19(1)
InAlCdO ₄	1000	7	3.321(1)	27.50(1)
InGaFeO ₄	1000	1	3.313(1)	26.17(1)
LuGaFeO ₄	1100	4	3.430(1)	25.31(1)
YbGaFeO ₄	1100	12	3.447(1)	25.18(1)
TmGaFeO ₄	1100	12	3.466(1)	25.07(1)
YFeZnO ₄	1450	3	3.489(1)	25.20(1)
InFeNiO ₄	1200	10	8.601(1)	(spinel)
InCrNiO ₄	1300	7	8.553(1)	(spinel)
In ₂ MnO ₄	1000	7	9.000(1)	(spinel)
In ₂ MgO ₄	1550	2	8.864(1)	(spinel)

を表4.4に示した。また、ZnO以外のM'Oを成分として含み、InFeO₃(ZnO)_m型構造をとる化合物の合成条件及び格子定数を表4.5に示した。⁶⁾ R₂O₃-Fe₂O₃-M'O系、R₂O₃-Ga₂O₃-M'O系、R₂O₃-Al₂O₃-M'O系及びR₂O₃-Cr₂O₃-M'O系に出現する(RMO₃)_n(M'O)_m型化合物の結晶構造にもとづく分類結果を図4.6(a, b, c及びd)に示した。現在の段階では、スピネル型、Y₁Fe₂O₄型、CaFe₂O₄型及びK₂NiF₄型が、この三元系にみられるが、広い領域がまだ空白のまま残されているように見える。

なお、InMO₃(M'O)で表わすことができる化合物の(M=In, Fe, Ga, Al, or Cr, M'=2価陽イオン元素)分類を図4.7に示した。⁷⁾ なお、図4.6及び図4.7のデータは、既に発表された文献から引用された。⁸⁾ 文献の詳細は、(6)及び(7)に記述されている。以上を要約すると、RMO₃(NiO)及びRCrO₃(M'O)は、YbFe₂O₄型をとることはなく、4配位をとりやすいZnOを含むRM'O₃(ZnO)_mが、m=10まで、層状構造をとると結論となる。

なお、RMO₃(ZnO)及び(RMO₃)₂ZnOの粉末試料が、オランダ、ユトレヒト大学G. Blasseに提供され、光物性研究がなされた。⁹⁾

表4.5(A) $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ と同型構造をとる化合物の合成条件とその格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants (Å)	
			a	c
$\text{InGaO}_3(\text{MnO})_2$	1200	3	3.364(1)	22.88(1)
$\text{LuGaO}_3(\text{MnO})_2$	1200	3	3.409(1)	22.47(1)
$\text{YbGaO}_3(\text{MnO})_2$	1200	3	3.438(1)	22.41(1)
$\text{TmGaO}_3(\text{MnO})_2$	1200	3	3.450(1)	22.36(1)
$\text{ErGaO}_3(\text{MnO})_2$	1200	3	3.461(1)	22.32(1)
$\text{HoGaO}_3(\text{MnO})_2$	1200	3	3.472(1)	22.26(1)
$\text{YGaO}_3(\text{MnO})_2$	1200	3	3.474(1)	22.24(1)
$\text{InGaO}_3(\text{MnO})_3$	1200	3	3.316(1)	42.12(1)
$\text{InGaO}_3(\text{MgO})_2$	1300	5	3.309(1)	22.08(1)
$\text{InAlO}_3(\text{MgO})_2$	1450	4	3.287(1)	21.81(1)
$\text{InFeO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1422	5	3.324(1)	22.32(1)
$\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1422	5	3.389(1)	21.90(1)
$\text{YbFeO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1450	4	3.400(1)	21.82(1)
$\text{TmFeO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1450	4	3.411(1)	21.81(1)
$\text{ScGaO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1422	5	3.276(1)	22.24(1)
$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1300	7	3.300(1)	22.30(1)
$\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1422	5	3.367(1)	21.91(1)
$\text{YbGaO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1450	5	3.378(1)	21.83(1)
$\text{TmGaO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1450	5	3.391(1)	21.82(1)
$\text{ScGaO}_3(\text{ZnO})_2(\text{MgO})$	1450	5	3.271(1)	41.14(1)
$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2(\text{MgO})$	1450	5	3.294(1)	41.21(1)
$\text{ScAlO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1450	3	3.249(1)	21.88(1)
$\text{InAlO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1450	4	3.287(1)	22.15(1)
$\text{LuAlO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1450	2	3.351(1)	21.58(1)
$\text{YbAlO}_3(\text{ZnO})(\text{MgO})$	1450	4	3.361(1)	21.51(1)
$\text{TmAlO}_3(\text{ZnO})_{1.5}(\text{MgO})_{1.5}$	1450	4	3.347(1)	39.78(1)
$\text{InFeO}_3(\text{ZnO})(\text{CoO})$	1450	2	3.315(1)	22.46(1)
$\text{InFeO}_3(\text{ZnO})(\text{FeO})$	1200	1	3.323(1)	22.58(1)
$\text{ScGaO}_3(\text{ZnO})(\text{CoO})$	1450	3	3.270(1)	22.36(1)
$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})(\text{CoO})$	1450	2	3.300(1)	22.41(1)
$\text{InGaO}_3(\text{MgO})(\text{CoO})$	1450	4	3.306(1)	22.18(1)
$\text{ScAlO}_3(\text{ZnO})(\text{CoO})$	1450	4	3.251(1)	22.05(1)
$\text{InAlO}_3(\text{ZnO})(\text{CoO})$	1450	4	3.297(1)	22.29(1)

表4.5(B) スピネル型及び CaFe_2O_4 型構造をとる化合物の合成条件とその格子定数

Compound	Temperature (°C)	Heating period (day)	Lattice constants (Å)		
			a	b	c
$\text{InCrO}_3(\text{MgO})$	1450	3	8.580(1)	(spinel)	
$\text{ScFeO}_3(\text{CaO})^*$	1300	4	9.339(1)	10.90(1)	3.084(1)
$\text{InFeO}_3(\text{CaO})^*$	1200	14	9.425(2)	11.03(1)	3.124(1)

* CaFe_2O_4 type

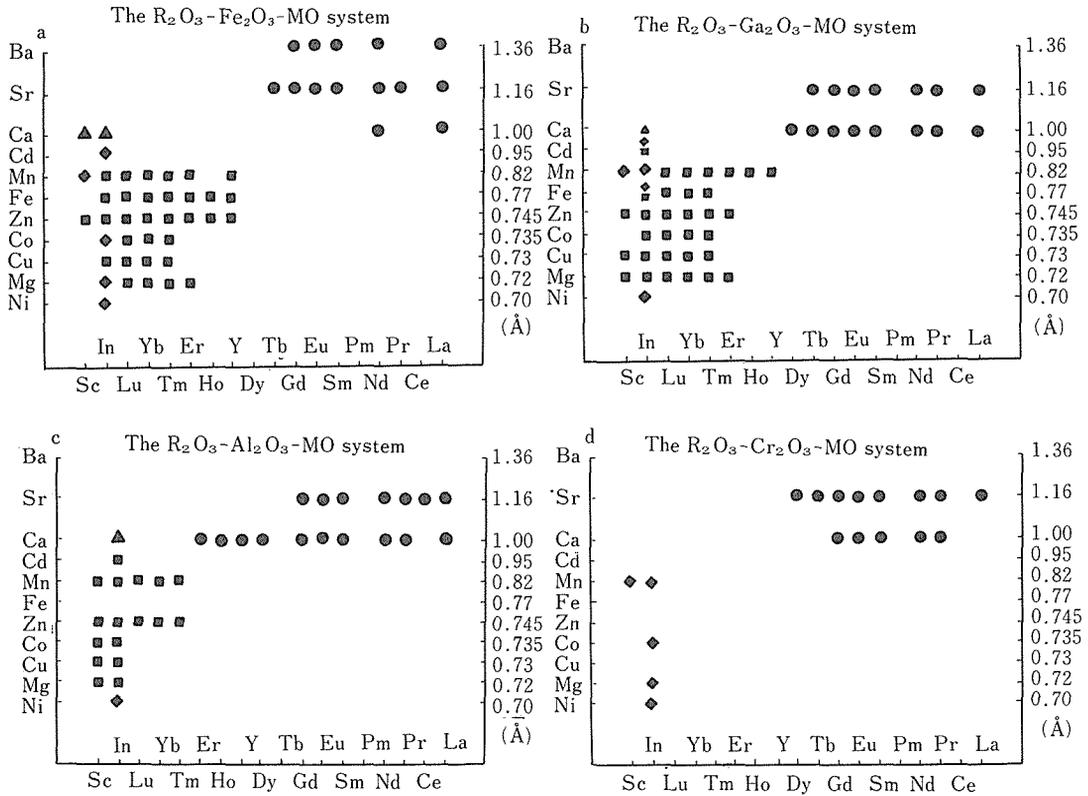


図4.6 (a), (b), (c)及び(d)

$R_2O_3-M_2O_2-M'O$ 系に於ける $(RMO_3)_n(M'O)_m$ 型化合物の結晶構造の分類 タテ軸の数字はShannon及びPrewitt ($O^{2-}=1.40(\text{\AA})$) を基準にした各イオンのイオン半径を示す。(6配位の場合の)

● : K_2NiF_4 型 ■ : $YbFe_2O_4$ 型 ▲ : $CaFe_2O_4$ 型 ◆ : spinel型

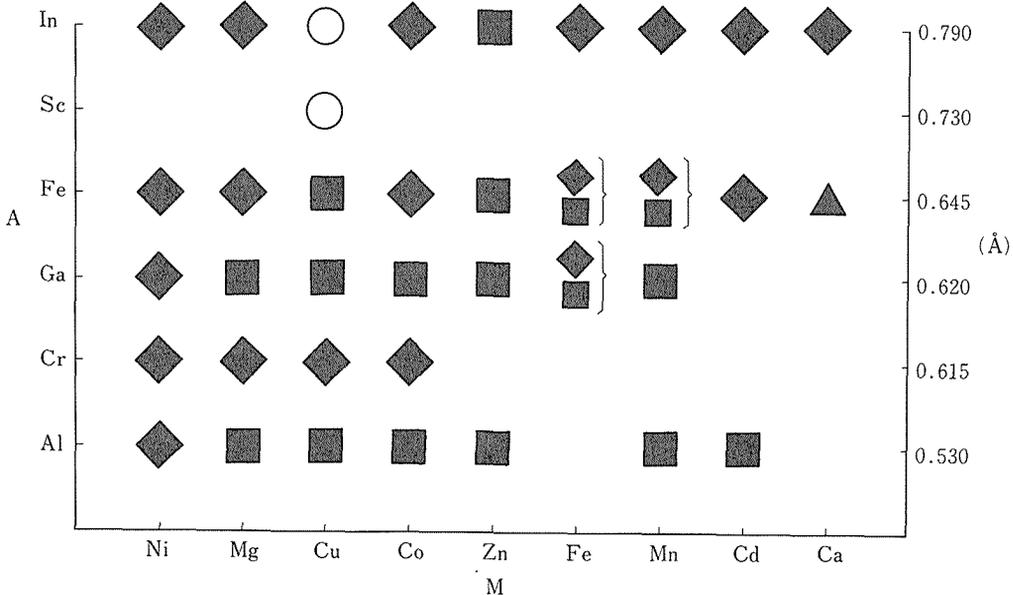


図4.7 $InAO_3(MO)_m$ 型化合物の結晶構造にもとづく分類 ($m=$ 整数)

◆ : spinel ○ : $In_2Cu_2O_5$ ■ : $InFeO_3(ZnO)_m$ ▲ : $CaFe_2O_4$

4.3 YFe₂O₄系酸化物の物性

4.3.1 結晶構造についての考察

4.3.1.1 格子の構成

この系の結晶構造は三角格子が積み上った特徴的な形をしており、組成によって規則的に菱面体系のR₃mか六方晶系P6₃/mmcかの対称性をもつ。これらの結晶構造は以下の仮定をおくとすべて一意的に定まることを統一的に示すことができる。

(1) 希土類元素R、遷移金属元素M、酸素Oはそれぞれ三角格子を作る。この三角格子は格子面に垂直に積み上って（この方向をc軸とする）結晶格子を作る。c面内の位置によって、図4.8に示す様に、三角格子にはA、B、C 3種類がある。各元素の層はなるべく分散する。

(2) R（この格子をAとする）にはOが八面体型に配位する。従ってこのOの格子はBとCである。この格子単位（O（C）—R（A）—O（B））をVと書く。

(3) Mは図4.9に示す様にOの三角格子の中心に入りこんで、ほぼ同じ平面上に位置する。この対をT層と書くことにする。

(4) VブロックとT層の数の比は組成で定まる。これらがc軸方向に重って結晶を作る時には、陽イオンと陰イオンが最短距離になる。即ち、陽イ

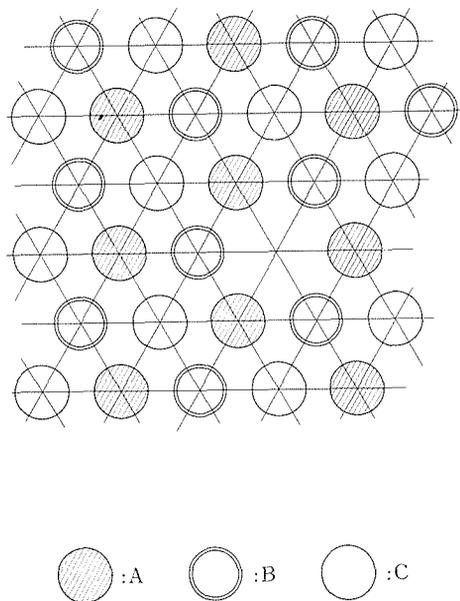


図4.8

オンのA（B、C）の上には陰イオンのA（B、C）格子がくる。

以上の条件によって結晶格子がユニークに定まることは、図4.10、4.11、4.12などの例をみればあきらかであろう。仮定(4)はクーロンエネルギーから当然であるし、八面体配位は珍らしくないから、この構造の鍵は(3)にあると思われる。T層同志は隣り合うが、Vブロック同志は隣りあわない。

この結晶の対称要素のうち+cを-cに変換するものはR原子（Vブロック）に関係していることを注意しておく。たとえばc面内の2回軸はR原子の位置か、2枚のR原子層の中央にしか存在しない。T層を構成する遷移金属と酸素の三角格子が同一平面にあるかどうかは、T層だけではきまらない。

4.3.1.2 対称性

この系の結晶の対称性を考えるのには酸素原子だけで十分である。ある酸素の層を考え、その両側の酸素層が同一である時h、異なる時cと書くことにすると、上記仮定(4)からただちに、Vブロッ

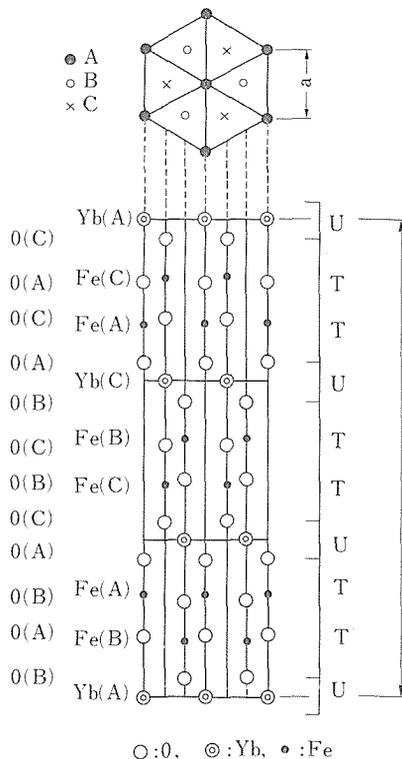


図4.9 (A)

変化する様な重なり方を+, 逆にA→C→B→Aの順の重なり方を-と定義する。あきらかに, h層の両側では+と-で交互に現われるのに対し, cの前後では符号が変わらない。もしそれが+であれば, たとえば(1, 1)化合物の場合 $c^+ h^- h^+ c^+$ _(c)となる。

さて, (n, m)化合物の酸素の三角格子の積み重なり方をcとhで表わすと, 繰返しの最小単位には2n個のcと(n+m)個のhが含まれる。これを+, -の列で表わすと, 符号の変化する数はhの数に等しいから, n+mが奇数であれば[c, h最小単位]の両端で符号が逆になる。[c, h最小単位]を2つとれば, 前半と後半では符号がすっかり逆になり, 両端が一致する。それだけでなく, 中に含まれる+と-の数は等しいから, 両端の酸素の三角格子は等しい。即ち, [c, h最小単位]の2倍が単位格子を形成する。あきらかにこの格子は六方晶系である。(n+m)が偶数の場合は少し厄介だが, n, mどちらかが1である今の場合は, 結晶の単位格子は[c, h最小単位]の3倍で形成されることが示される。この場合結晶は●面体系に属する。

4.3.1.3 この系の両端の化合物

このシリーズで, nまたはmの上限は原理的には考えられない。nが極めて大きくなった場合の極限の化学式はRMO₃であるが, Bertautら¹⁰⁾によって報告されている六方晶系のYAlO₃がこれに当る。実際この化合物の結晶構造は図4.13に示した通りであって, このシリーズに属することがあきらかである。

これに対してmが極めて大きくなると, 結晶はT層だけで構成されることになる。ここで注意すべきことは, 並進対称性は2つのT層を単位として実現されるが, (4.3.1.2の議論を参照), 1つのT層内のOとMは同一平面上にある必要がないことである。むしろ, 陰イオンの格子面の中間に陽イオンの格子面がくる方が安定である。これはWürtzite構造に他ならない。実際, (InFeO₃)(ZnO)_mなどでmが大きくなると, 格子定数もWürtzite型ZnOに漸近することは既に述べた。

(RMO₃)_n(M'O)_m型化合物は, 六方晶系RMO₃とWürtzite型M'Oの間を準連続的に結ぶシリーズで, その中央にYFe₂O₄型結晶が存在する。これは構造化学的に極めて興味ある知見である。

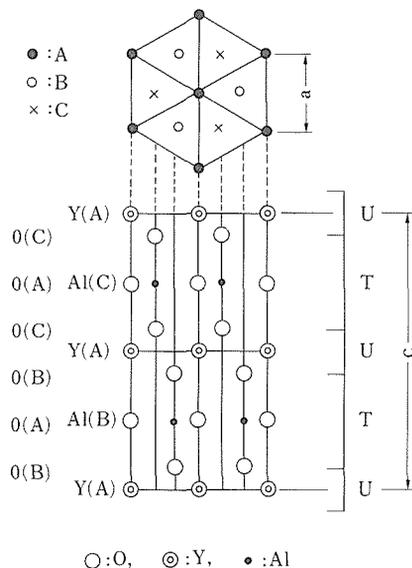


図4.13

4.3.2 磁氣的性質

磁氣構造

中性子回折によれば, RFeMO₄ (M: Mn, Fe, Co) は低温でいずれも(1/3, 1/3, l)などに磁気散乱を示し, 遷移金属元素が三角格子を組むc面内では原子構造の3倍の周期の磁気構造が存在するが, c軸方向には, 長距離秩序が存在しないことがわかっている。^{11,12)}最近, 当研究所で育成された単結晶を用いた実験によって, c軸方向のスピンの相関やc面内の磁気構造についていくつかの知見が得られている。

4.3.2.1 LuFe₂O₄のc軸方向のスピンの相関^{13,14)}

原研2号炉に設置された3軸回折装置を用いてLuFe₂O₄の中性子回折を測定したところ, 以前から報告されていた(1/3, 1/3, l), (2/3, 2/3, l)などの他に(0, 1, l)の位置に磁気散乱が観測された。図4.14の各点は, 14Kでの測定値から280Kでの測定値を差引いたもので, 低温における磁気散乱を示している。この散乱のl依存性はあきらかに構造をもち, c軸方向のスピンの相関を示唆する。これに対して(1/3, 1/3, l)などの散乱は, 磁氣的原子構造因子によって基本的に説明できる。

図4.14の実線は, 実測値を一番良く説明する様にパラメータを定めた時の計算値である。用いた

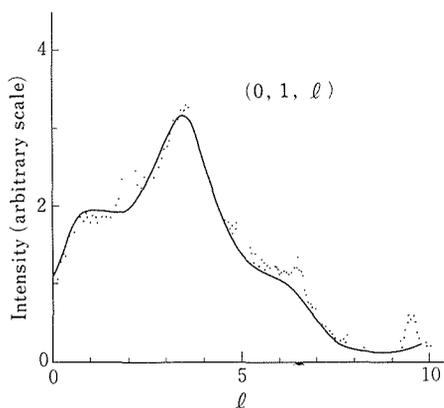


図4.14

パラメータは、Wブロック内の、隣り合った2枚のT層のFeスピンの相関を $s = +0.52$, Luをはさんで隣りあったWブロック間の相関を $t = -0.11$ であった。この値は温度が上がっても余り変化しないが、散乱強度はc面内のスピン相関の減少に伴って小さくなる。ここで注目すべきことは、Wブロック内の隣りあった三角格子間に強磁性的な相互作用があることで、これは以前LuFeMgO₄についてなされた報告¹⁵⁾と逆である。この符号の違いは、Feの3d軌道の分裂を考慮してGoodenough-Kanamoriルールを適用すると、Feのイオンの価数の違いによるものとして解釈できる。

4.3.2.2 YbFe₂O₄の内部磁場¹⁶⁾

RF₂O₄のFeスピンは、Fe²⁺イオンの持つ強い磁気異方性によって、ほぼ完全にc軸方向に束縛されている。そのため、メスバウアー効果によって⁵⁷Fe核の内部磁場を測定する時、単結晶試料を用いてc軸に平行に磁場を印加すると内部磁場と外部磁場は平行か反平行かとなり、解析が容易になる。田中らはYbFe₂O₄についてネール点以下でこの実験を行い、測定時の外部磁場(Hmeas)が吸収線の位置に影響する他、冷却時の外部磁場(Hcool)が吸収線の強度をきめることを見出した。図4.15に測定したスペクトルの例を、図4.16に4.2Kにおける吸収線の位置のHmeas依存性を示す。彼らの結果をまとめると下のようである。

差当り、スペクトルの両端の吸収線に注目する。これはもっぱらFe³⁺による吸収である。

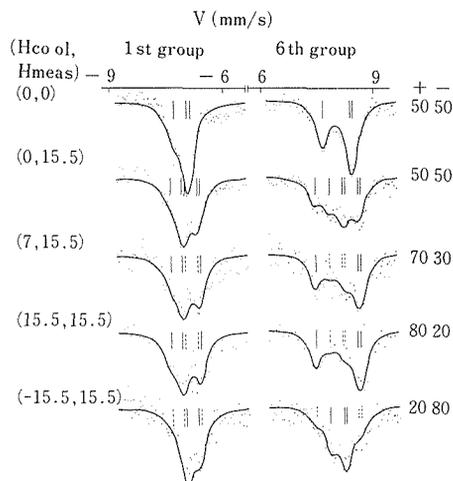


図4.15

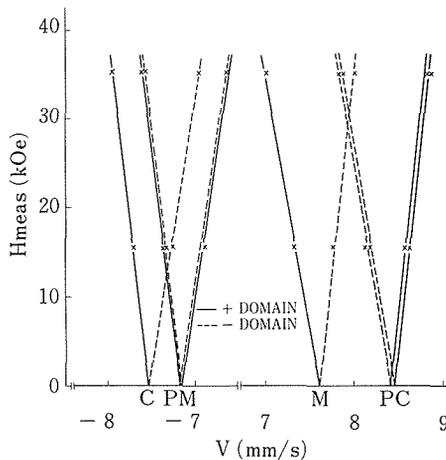


図4.16

- (1) 測定時の外部磁場Hmeasがゼロの時、どちらの吸収も強度比1:2の2本の吸収線からなる。
 - (2) Hmeasを印加すると、どの吸収線も2本に分裂する。分裂の大きさはほぼHmeasに比例するが、僅かに非対称である。
 - (3) Hmeasによって分裂した両成分の相対強度は、ネール点を通して試料を冷却する時に印加していた磁場Hcoolに依存する。Hcoolがゼロの時は、各分裂成分の強度は等しい。
- あきらかに、(2)と(3)は磁場冷却による磁気モーメントの出現と関係している。即ち、ミクロに見た磁気構造はネットで磁気モーメントを持っており、それが+cを向いている磁区と-cを向いている磁

区とがあって、二つの磁区の量の比率がネール点を通る時に固定されてマクロナ磁化が発生する、と考えるべきである。

さらに、Hmeasで分裂した吸収線のどちらが強くなるかによって吸収線にラベルをつけることができる。それによると、図4.16に示した様に、 Fe^{3+} の吸収線は3種類(それをP,C,Mと名付ける)あり、それぞれ強度が等しい。内部地場の向きはPとCとは平行であり、Mではそれらと逆向きである。この事実から、低温では Fe^{3+} の位置が同数の3種類に分かれており、磁気的にはそのうちの2つが強磁性的、他の1つが反強磁性的に整列している、と考えなければならない。 Fe^{3+} が同数の3つの副格子に分かれるというのは、原子構造の3倍の周期の磁気構造を示す中性子線回折の結果とつじつまが合っている。(しかし、メスbauer吸収線は、磁気モーメントの向きだけでなくアイソマー・シフトや電場勾配も副格子によって異なることを示している。磁気構造は電荷の分布や格子歪の構造を伴っていると思われる。

この推測は以下の事実で補強される。図4.16によれば、HmeasとHcoolが平行な時に強くなる吸収線では、PとCの原子核の感じる磁場は外部磁場の印加によって大きくなる。通常、3d電子との超微細相互作用によって原子核の位置に生ずる磁場は3d電子の磁気モーメントと逆向きであるから、この場合PとCの Fe^{3+} の磁気モーメントはHmeasと逆向きで、Mの Fe^{3+} は同じ向き、と推定される。ところが、結晶のネット・モーメントはHcoolと平行であり、今の場合HcoolとHmeasは平行であるから、PとCの Fe^{3+} の磁気モーメントはネット・モーメントと逆向きである、と考えなければならない。従って、 Fe^{3+} と同数存在する Fe^{2+} のスピンは全部 Fe^{3+} のM副格子と平行で、Feイオン全体の2/3を占める多数派磁気格子を形成し、PとC副格子(Fe^{3+} の2/3でFe全体の1/3)が少数派磁気格子を形成していることになる。つまり、電荷分布と磁気構造には強い相関がある。

この推測はもっと直接的な証拠で実証される必要があるが、この系の物性を考える上で極めて興味深い。

4.3.2.3 LuFeCoO_4 , YFeMnO_4 の磁気構造¹⁷⁾

Fe^{2+} を Mn^{2+} 、 Co^{2+} などで置換すると磁気異方性が小さくなり、イジング・スピんでなくハイゼ

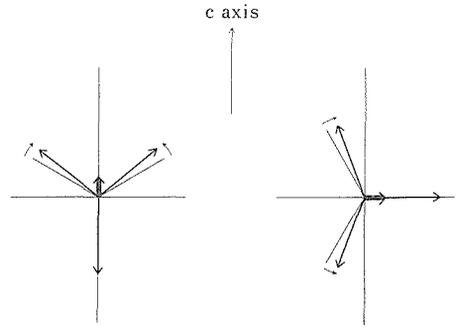


図4.17

ンベルク・スピンの系と考える方が適当となる。この場合も中性子回折では $(1/3, 1/3, \ell)$ の1次元的に伸びた磁気散乱が現われる。従って、スピンはc面内では原子構造の周期の3倍の周期構造をとり、c軸方向には余り相関のない2次元短距離秩序を示す。スピンの方向で限定されないので、3倍周期の磁気構造はピッチ 120° の三角配置と考えられる。しかし、c軸方向を容易軸とする磁気異方性が全くゼロでなければスピンはc軸を含む平面上に存在し、同時にc軸方向に少し傾いて弱いネットモーメントを生ずることが予想される。(図4.17参照。)このネット・モーメントの向きは三角配置の位相によるが、この位相によるエネルギー変化は磁気異方性エネルギーの6次の摂動でしか現われない。従って、長距離秩序のない今の場合、スピンの方向は一定でなく分布していることが予想される。これに対して、 LuFeMgO_4 などの様に非磁性イオンを導入すると、磁気相互作用がそこで切れるために、 Fe^{3+} スピンは1イオンの磁気異方性の容易軸方向をむくであろう。

図4.18に、 LuFeCoO_4 と LuFeMgO_4 多結晶試料のメスbauer・スペクトルを示す。いずれも Fe^{3+} の磁気モーメントの発生を示して6本に分かれているが、前者のスペクトルは、スペクトル全体としてもまたそれぞれの吸収線も左右対称であるのに対し、後者は対称でない。ところが室温でのスペクトルは両者ともよく似ていて、内部磁場が存在せず電場勾配が存在することを示すダブルレットである。四重極分裂の大きさもほぼ等しい。

この結果は次の様に解釈できる。まず、 LuFeMgO_4 の吸収線の非対称なプロファイルは、外側の吸収線ほど幅が広いことから考えて、内部磁

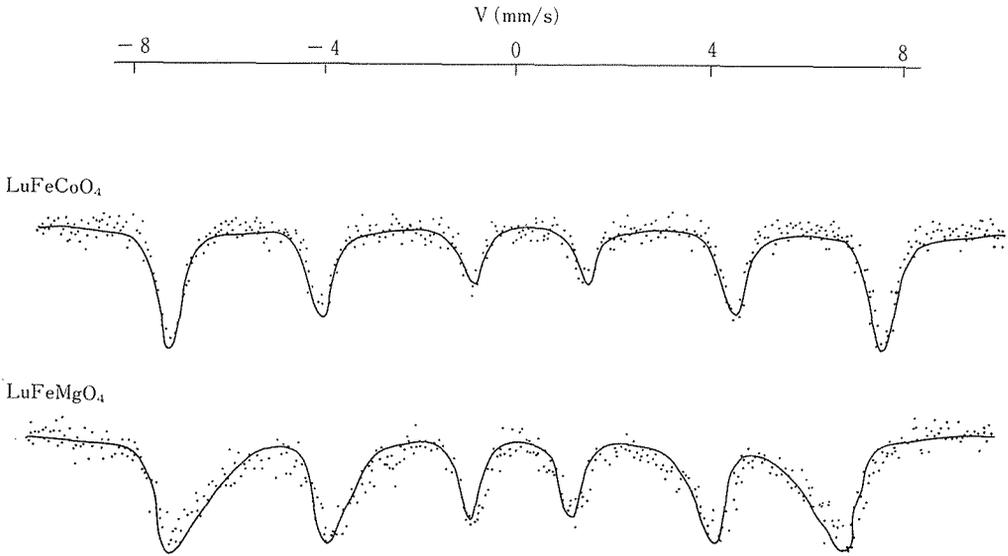


図4.18

場の分布による。LuFeMgO₄ではFeとMgが混合しているために、Feの周囲にある磁気的原子の数が一定でない。そのために、場所によってFe³⁺イオンに働く実効磁場が変化し、有限温度ではFe³⁺スピンの熱平均の大きさがゆらぐために、内部磁場が分布するものと考えられる。実際、LuFeCoO₄でも、温度が上昇すると吸収線は内側がなだらかな非対称な形となる。また、LuFeMgO₄のスペクトルで2, 5番目の吸収線がその他の線に対して相対的に右側にずれているのは、四重極分裂によるものとして説明できる。Fe³⁺のスピンはc軸方向をむいていると考えられる。

これに対して、LuFeCoO₄のスペクトルは対称であって、四重極分裂を示さない。しかし常磁性状態では0.6mm/sの四重極分裂が観測されている。従ってこの結果は、電場勾配の主軸に対して内部磁場（電子スピン）の方向が一定でないために効果が全体として打ち消し合った結果と考えなければならない。

その後、単結晶を用いたより詳しい実験によれば、LuFeCoO₄中のFe³⁺のスピンの向きの分布は完全に一様ではない。¹⁸⁾解析は現在進行中である。

4.3.2.4 磁気測定

前節で述べた様に、RFeMO₄系の化合物では遷移金属元素のスピンは2次元三角格子反強磁性体の特性を示して、原子構造の3倍の周期の磁気構造をとる。Fe²⁺の強い磁気異方性によってスピン

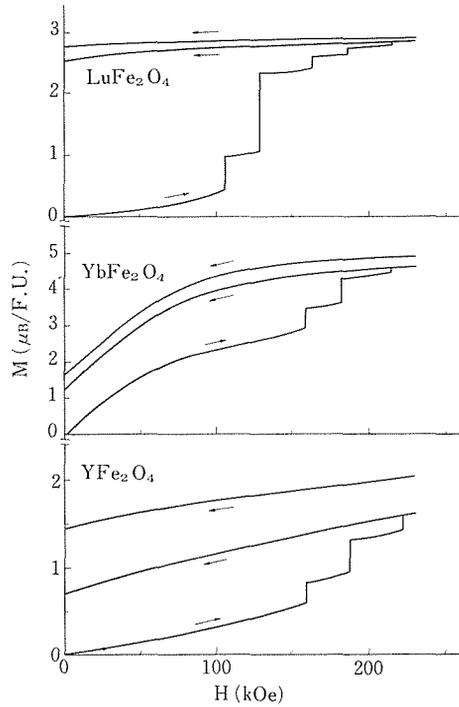


図4.19

がc軸方向に縛られているRFe₂O₄では、スピン構造は基本的に+-のフェリ磁性であるがFe²⁺とFe³⁺の電荷秩序がからんでくる。またLuFeCoO₄、YFeMnO₄などではスピンは三角配置に近いが、異なる元素の分布のために微視的には結晶の並進対称性が破れている。一方、Lu₂Fe₃O₇などに現われる1枚だけのT層にはFe³⁺だけ

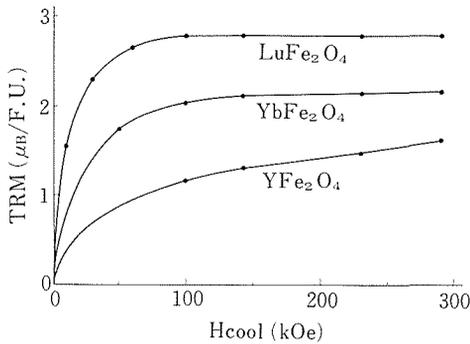


図4.20

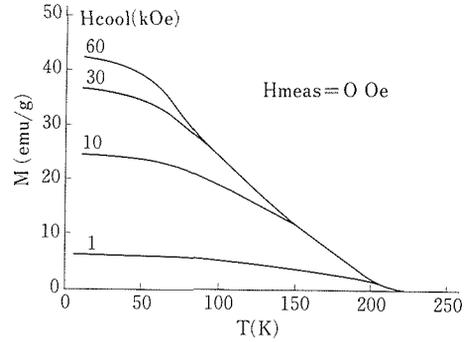


図4.21

が位置すると考えられており、この層だけを見れば並進対称性が保たれている。これらいずれの場合にも、低温では長距離秩序のないまま短距離スピンの秩序が凍結されているものと考えられ、磁性はスピングラスと似た特徴を示す。

4.3.2.5 RFe₂O₄ (R : Lu, Yb, Y) の強磁場磁化過程^{14,19)}

RFe₂O₄では、自発磁化はc軸方向にしか発生しない。希土類元素は4.2Kでも常磁性的と考えられるが、Feの格子の磁化過程は希土類元素に強く影響される。図4.19に、LuFe₂O₄、YbFe₂O₄、YFe₂O₄の4.2Kにおけるc軸方向の磁化曲線を示す。実験は東北大金研の強磁場施設の定常強磁場で行われた。

無磁場で冷却した試料の磁化は、100kOe以上で何段かのバルクハウゼン・ジャンプを伴って大きくなり、磁場を下げてゼロには戻らない。しかしその磁化の大きさは、磁場中で冷却した場合に比べるとまだ小さい。

注目すべきことは、等温残留磁化も熱残留磁化もLu—Yb—Yの順に小さくなり、両者の差はこの順に大きくなることである。(YbFe₂O₄ではYb³⁺の寄与があるので、外部磁場が有限の時は磁化が大きくなる。)この点については次節を参照されたい。

図4.20に、4.2Kでの熱残留磁化の冷却磁場依存性を示す。LuFe₂O₄では100kOe程度でほとんど飽和しているが、YFe₂O₄では300kOeでもまだ熱残留磁化は増加している。図4.19, 4.20から見ると、LuFe₂O₄の熱残留磁化の最大値：分子式当り2.8μ_BはRFe₂O₄のintrinsicな磁化の値にほぼ等しいものと思われる。Fe³⁺が5μ_B、Fe²⁺が4μ_Bの磁

化をもっているとするば、+-の型のフェリ磁性を想定する時、各副格子にFe²⁺とFe³⁺が同数ずつ分布しているならば予想される磁化の大きさは分子式当り3μ_Bであって、上記の実測値に近い。一方、前節でメスバウアー効果の測定に基いて推定した様に、Fe²⁺全部とFe³⁺の1/3が+、Fe³⁺の2/3が-副格子を形成しているとするば、分子式当り2.33μ_Bの磁化が予想される。ただし、Fe²⁺イオンの磁場化に軌道角運動量の寄与があればネットの磁化は大きくなるので、この違いは決定的ではない。

4.3.2.6 熱残留磁化の温度変化¹⁴⁾

図4.20に示したように、RFe₂O₄の熱残留磁化は冷却磁場によって変化するが、LuFe₂O₄の場合の熱残留磁化の温度変化を図4.21に示した。ここで極めて特徴的なことは、冷却磁場による差異が温度を上げると消えてゆくことである。大きい冷却磁場によって誘起された熱残留磁化は低温で消滅し、冷却磁場60kOeの時の熱残留磁化は100K以上では冷却磁場30kOeの時と等しく、200K以上では冷却磁場1kOeの時と等しい。これは、以下の様に仮定すれば自然に説明することができる。

結晶は微視的にはかなり小さいが巨視的にはかなり小さいクラスターの集合である、とする。クラスター内ではスピンはコヒーレントな秩序(長距離秩序に相当)を保ち、従ってクラスターの大きさに比例した磁気モーメントをもって熱平衡状態にある。しかし、クラスター全体のスピンの反転にかかわる緩和時間はかなり長く、クラスターの集合は仲々熱平衡に達しない。(そのために残留磁化を生ずる。)クラスターの大きさは当然一定でなく分布しており、反転の緩和時間はそのクラス

ターが大きい程長い。

この様な系に緩和時間の十分短い高温で磁場をかけ、磁化を発生させて低温にしてから外部磁場をゼロにすると、緩和時間が十分長ければクラスターは凍結されて熱残留磁化を生ずる。磁化が生ずるのは、ゼーマン・エネルギーが熱エネルギーとのせめ合いに勝つからであるから、磁気モーメントが大きければ弱い磁場でも磁化するし、強い磁場をかければ小さいクラスターも分極する。そこで温度をゆっくり上昇すると、緩和時間の短い小さいクラスターは比較的低温で熱平衡状態に戻るなのでその部分の磁化は早く消えるのに対し、大きなクラスターは高温まで残留磁化を保持する。そのために、低い冷却磁場で誘起された熱残留磁化は高温まで残るのに対し、大きな冷却磁場で誘起された分は低温で消滅することになる。また、途中の温度からもう一度冷却すると、クラスターの反転は一切起きないから、クラスター内の磁化の温度時間に従って可逆的な温度変化を示す筈である。こうして、図4.20と共に図4.21も説明される。

この説明では、スピンの秩序がコヒーレントな範囲が巨視的な大きさにならない、という仮定が

基本的であると注意されたい。その意味で、このモデルはc軸方向に伸びた中性子磁気散乱が示す様な、長距離スピン秩序の不在によって生じたのである。また図4.20に示した熱残留磁化の希土類元素依存性は、 LuFe_2O_4 の方が YFe_2O_4 よりスピン秩序のコヒーレンスが良いため、と考えることができるかも知れない。もしそうであれば、前節に述べたスピン秩序と電荷秩序との相関を介して、電子状態と磁性との関連をさぐることもできるかも知れない。これは将来の研究課題である。

4.3.2.7 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の磁性^{20,21)}

ここまで述べたのは1-2-4型の化合物についてであって、磁性は平均価数2.5+の遷移金属イオンの作る2枚のT層(Wブロックとも呼ばれる)に由来する。これに対し、2-3-7型化合物では3+イオンによる1枚のT層(Vブロックともいう)が存在する。(図4.22)三角格子としてきれいなこの層の磁性を調べる試みがなされた。

大雑把にいえば、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の磁性は LuFe_2O_4 とよく似ている。220K付近に変態点があって、ここを通過して磁場中冷却すると熱残留磁化が生ずる。図4.23に冷却磁場11kOeの時の多結晶試料の熱残留磁化の温度変化を示す。ある温度まで昇温し

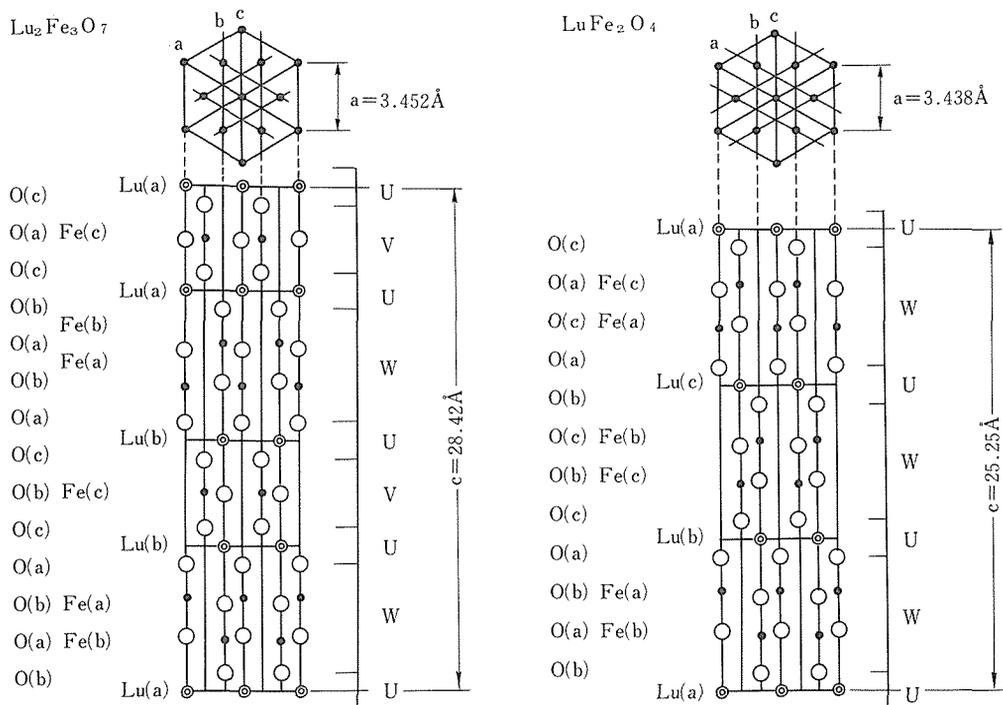


図4.22

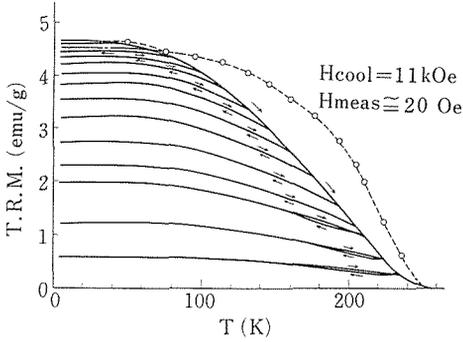


図4.23

た後で温度を下げ再び昇温すると、その往復では残留磁化は同じ値をとるが、最初の昇温時より小さい。これを説明するモデルは前節で述べた。4.2

Kでの熱残留磁化の大きさは $0.53\mu_B$ /分子式で、冷却磁場11kOeの時の LuFe_2O_4 多結晶の値 $0.61\mu_B$ /分子式とほぼ等しい。一方4.2Kの磁化率は $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ では $3.0 \times 10^{-2} \text{ emu/mole}$ であるのに対して LuFe_2O_4 では 1.8×10^{-2} であり、前者の2/3に近い。これは、熱残留磁化はほとんどWブロックに発生していてVブロックは殆ど寄与しないのに対し、磁化率には両方がスピンの数に比例してほぼ同等に寄与していることを示している。

しかし、熱残留磁化に対してもVブロックは全く寄与しないわけではない。図4.23の破線は、高温からその温度まで磁場冷却した時に発生する熱残留磁化の4.2Kにおける値であるが、約70Kに小さな段がある。これは、約220Kから発生する熱

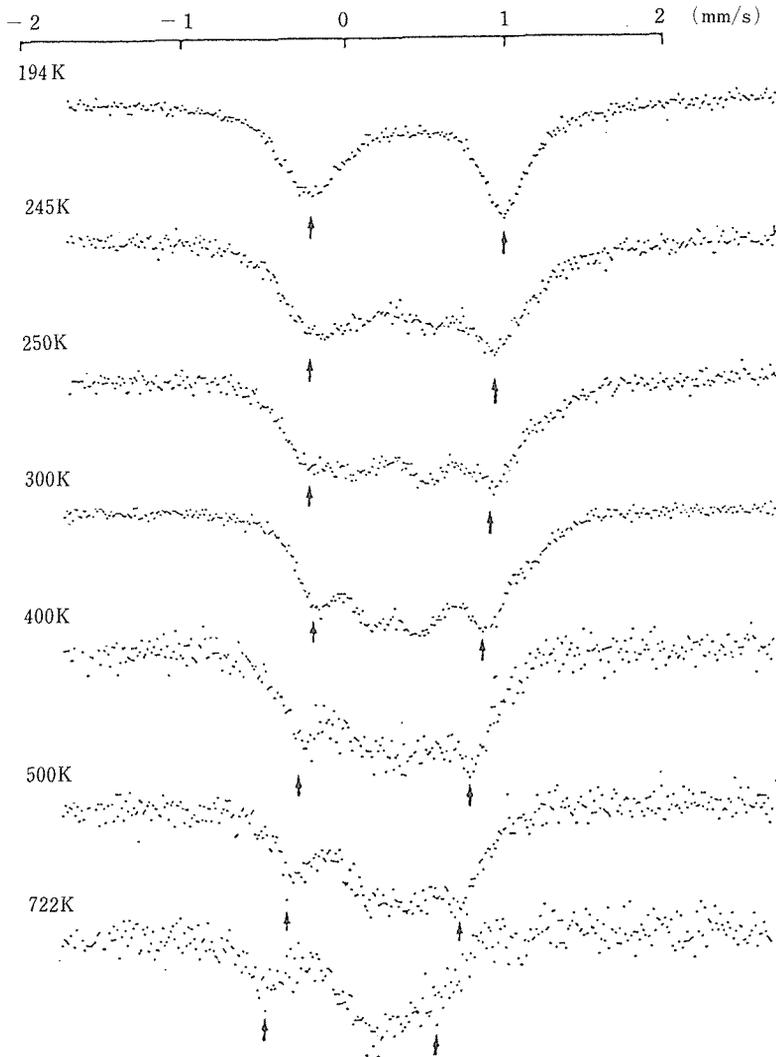


図4.24

残留磁化の他に、それより1桁小さい熱残留磁化を70Kで発生する別の機構であることを示している。前者はWブロック、後者はVブロックに発生する熱残留磁化と考えられる。

この解釈を支持する事実にもスバウアー吸収がある。 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 粉末試料の室温のスバウアースペクトル(図4.24)は、 LuFe_2O_4 に対応する吸収の両側に2本の吸収がつけ加った形をしている。ところが、中央の LuFe_2O_4 に対応する部分は200K以下でsextetに変わり内部磁場の発生を示すのに対し、両側の2本の吸収は70K付近まで殆ど変化せず、常磁性的に振舞う。これは、Wブロックのスピンは200K付近で、Vブロックの Fe^{3+} は70K付近でそれぞれ秩序化することを示している。

これに対し、粉末試料の中性子線散乱にはc軸方向にのびていることを示す。鋸歯状の磁気散乱が低温で観測されるが、その強度には70K附近に何の異常も見られない。中性子散乱が空間的に異なる2つのスピンの間の相関を反映するのに対し、スバウアー効果は1つのスピンの時間的な相関を反映するので、この2つの実験結果の違いはこの系のスピンの動的な特性を示すものと考えられるが、詳細はまだあきらかでない。

いずれにしても、磁気的に見ると $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ のVブロックは YFeMnO_4 などと類似しており、これは磁気異方性の小さいハイゼンベルクスピン系の特性であると思われる。

参考文献

- 1) N. Kimizuka and E. Takayama, J. Solid. Chem. **53**, 217 (1984).
- 2) K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka and T. Katsura, Z. Kristallogr. **141**, 314 (1975).
- 3) K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, I. Shindoh and T. Katsura Z. Kristallogr. **143**, 278 (1976).
- 4) Y. Sakai, N. Kimizuka, T. Mohri and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Japan, **55**, 1402 (1986).
- 5) N. Kimizuka, T. Mohri, Y. Matsui and K. Siratori, J. Solid State Chem. **74**, 98 (1988).
- 6) N. Kimizuka and T. Mohri, J. Solid State Chem. **78**, 98 (1989).
- 7) N. Kimizuka, T. Mohri and M. Nakamura, J. Solid State Chem. **81**, 70 (1989).
- 8) N. Kimizuka and T. Mohri, J. Solid State Chem. **60**, 382 (1985).
- 9) G. Blasse, G.J. Dirken, N. Kimizuka and T. Mohri, Mat. Res. Bull. **21**, 1057 (1986).
- 10) E.F. Bertaut and J. Mareshal, C.R. Acad. Sci. Paris, **257**, 867 (1963).
- 11) J. Akimitsu. et al.; Solid State Comm. **32**, 1065 (1979).
- 12) S. Funahashi et al.; J. Phys. Soc. Japan, **53**, 2688 (1984).
- 13) J. Iida et al.; J. de Phys. Coll. (印刷中) .
- 14) 飯田潤二：東北大学学位論文 (1988) .
- 15) A. Wiedenmann. et al.; J. Mag. Mag. Mat. **31-34**, 1442 (1983).
- 16) M. Tanaka, H. Iwasaki, K. Siratoi & I. Shindo; J. Phys. Soc. Japan. **58**, 1433 (1989).
- 17) M. Tanaka, K. Siratoi & N. Kimizuka; J. Phys. Soc. Japan. **53**, 4113 (1984).
- 18) 岩崎博子：お茶の水女子大学修士論文 (1988) .
- 19) J. Iida et al; Physica (印刷中) .
- 20) M. Tanaka et al.; J. Mag. Mag. Mat. **31-34**, 769 (1983).
- 21) T. Sugihara et al.; J. Phys. Soc. Japan, **54**, 1139 (1985).

5. 関連物質の光物性に関する研究

5.1 序 論

物質あるいは物質中の不純物の光物性的物質、すなわち発光・吸収・励起スペクトル等の分光学的研究、あるいは発光の励起緩和過程の研究は、その物質あるいは不純物の電子状態の物性を知る上で、有効な手法である。Niイオン、Crイオン等の遷移金属およびCeイオン等の希土類は特に光に対して敏感であり、光物性的手法を用いた研究が非常に有効である。以下では、近年著しい進歩をとげつつある超高速ピコ秒分光システムの構築と、それをII-VI族化合物に適用した研究成果、GdScGaガーネット中のCrイオンの物性とGdシリケート中のCeイオンの光学的性質、およびSi-Oの伸縮運動のラマンスペクトルを測定することにより、パイロキシン中のAl-O-Siの一次元的連鎖の結合状態の研究成果について、おのおの、ピコ秒分光、可視紫外分光、ラマン分光と、分光手法に分けて詳述する。

5.2 ピコ秒分光法

我々が本研究所に導入したピコ秒分光システムの詳細は「無機材質研究所研究報告書 第27号」にあるので、ここでは触れない。このシステムを用いて、得られた成果を報告する。

5.2.1 タンデム・ポンピングによるサブピコ秒パルスの発生とその特性の理論解析

超短光パルスを作るには、通常、色素レーザーにモード同期をかけて超短パルスを発生させる方法が用いられる。色素レーザーにモード同期をかける方法はいろいろあるが、その中で、シンクロナス・ポンピングを用いる方法は、得られる光パルスの出力が大きく、波長の変動範囲が広いなどの特徴をもっている。しかし、通常、この方法で得られる色素レーザーのパルス幅は2~3psとやや広く、ピコ秒以下のパルスを得るのは難しいという欠点を持っている。我々は、パルス幅が広い原因は、励起パルスとして用いているモード同期アルゴンレーザー光のパルス幅が~200psと広いためではな

いかと考えた。^{1,2)}シンクロナス・ポンピング法を用いても、励起パルスのパルス幅が狭い場合にはピコ(10⁻¹²)秒以下の光パルスが作れることを示すために、図5.1に示すような実験を行った。モード同期アルゴンレーザーの出力パルス(~200ps)でローダミン6G色素レーザーをシンクロナスに励起し、波長~600nm、時間幅~5psのパルスを作る。このパルスを励起源として、2番目の色素レーザーであるオキサジン1レーザーをさらにシンクロナスポンプする。このようなタンデム(直列)型の励起法により710nmから770nmの波長範囲でサブピコ秒のパルスが得られた。

得られたパルスの自己相関波形の典型的な形を図5.2に示す。この形はパルスが突然立ち上がり、

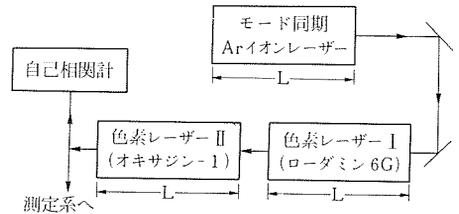


図5.1 シンクロナス・タンデム・ポンピング法の概念図。3種類のレーザーの共振器長はすべてLに等しい。

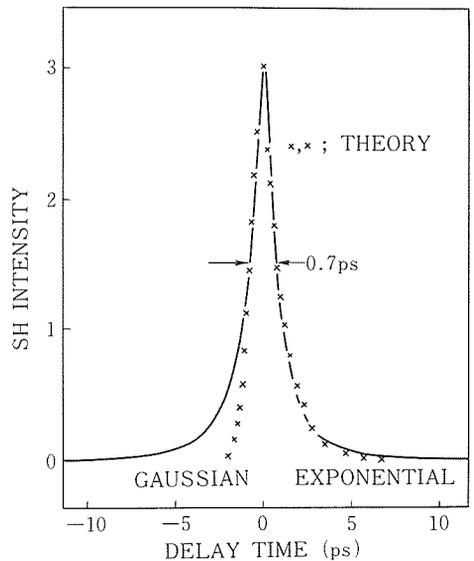


図5.2 オキサジン1レーザーパルスの自己相関波形。

~0.7psの時定数で指数関数的に減少している波形を仮定するとうまく再現できる。また出力パルスの特性はオキサジン1レーザの共振器の長さを変えると変化する。その様子を示したのが図5.3である。横軸はオキサジン1レーザの共振器長のロードミン6Gレーザの共振器長からのずれを表している。オキサジン1レーザの共振器長がロードミン6Gのそれよりわずかに長いときに最短のパルスが得られている。

このような振舞いがなぜ起きるのかを探るために、シンクロナスポンプされた色素レーザに対するモデル解析を行った。使用したモデルは次のようなものである。

1) 色素レーザは共振器，利得媒体，波長選択素子よりなる。

2) レーザパルスは定常状態にあり，共振器中を一往復してもその波形は変わらない。

以上の仮定を式で表したものが次の式(1)，(2)である。³⁻⁵⁾

$$dG(t)/dt = dG_p(t)/dt - I(t)G(t) \quad (1)$$

$$\delta T dv(t)/dt = (G(t) - L - \omega^{-2} d^2/dt^2)v(t) \quad (2)$$

ここでG(t)はレーザ利得，G_p(t)は励起光による小信号利得，I(t)は光子強度，v(t)はパルス波形，Lは共振器損失，δTは励起パルスの周期と色素パルスが共振器を一往復する時間との差，ωは波長選択素子のバンド幅を表している。I(t)は光子強

度であり，v(t)はI(t) |v(t)|²の関係がある。励起パルスの波形はガウシアンであると仮定すると，励起光による利得変化は

$$dG_p(t)/dt = (G_m/\pi t_p) \exp(-t^2/t_p^2)$$

と書ける。ここでG_mは最大到達利得，t_pは励起パルスの時間幅を表している。式中のパラメータはタンデム・ポンピングの実験を再現する(L=0.06, ωt_p=120, G_m=1.3L) ように選び，式(1)，(2)の連立方程式を数値的に解くことにより出力パルスの特性を調べた。ここでは，主としてオキサジン1レーザの共振器の長さを変えた際の変化について述べる。図5.4に共振器長を変化させた際のパルス波形の変化が示してある。計算された波形は立ち上がりが速く，指数関数的に立ち下がる波形である。δTが負の領域ではパルス幅は広く，正で大きくなるにつれパルス幅は狭くなり，ピークも高くなるが，δTが

2.24×10⁻³t_pより大きくなると解は得られなくなる。この結果を用いて，計算したパルス幅とSHパワーを図5.3に示した実験結果を比較したのが図5.5である。解が得られる領域と得られない領域との境界点近傍では不一致が見られるが，値，傾向とも理論と実験の一致はよい。従って，シンクロナス・ポンプされたモード同期色素レーザの動作特性はここで用いたモデルによってうまく記述されることが判る。

このモデルにより，なぜ色素レーザの共振器長が励起レーザの共振器長よりわずかに長いところで最もよい結果が得られるのかが判る。色素レーザパルスが一往復して利得媒体のところへ帰ってきたときには，励起パルスは既に利得媒体に到達していて，そのエネルギーはほとんど利得媒体に

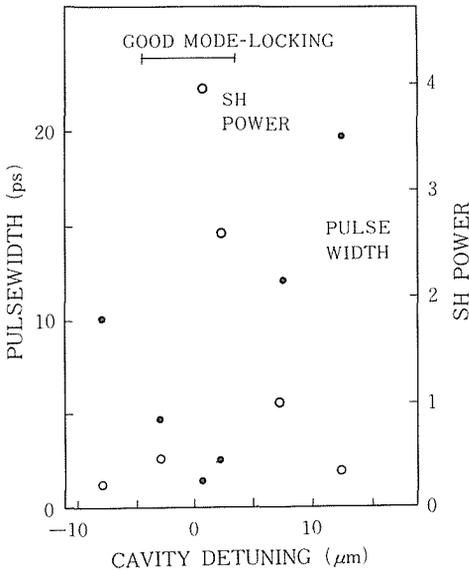


図5.3 共振器長を変えた際のパルス幅，第二高調波(SH)パワーの変化。モード同期がうまくかかっている領域は横棒で示してある。

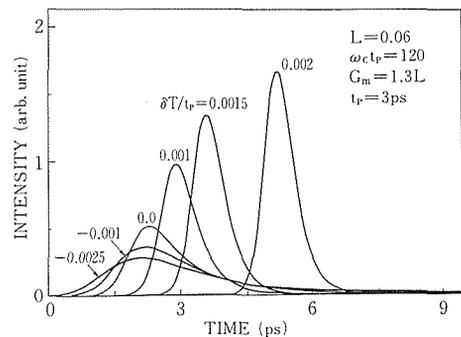


図5.4 パルス波形のδT依存性。時間ゼロ励起パルスのピークをとっている。

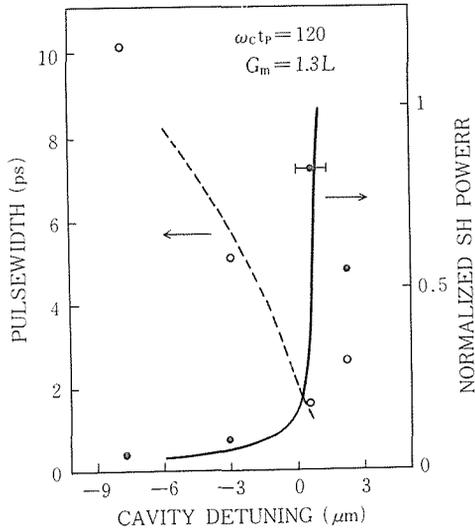


図5.5 共振器長を変えた際のパルス特性の変化（理論と実験の比較）。線は理論値、丸は実験値を表している。

注入されている。色素パルスは高い利得を得ることができ、その立ち上がり部分でほとんどの利得を消費してしまう。その結果、色素パルスのピークは高くなり、パルス幅は狭くなる。パルスの立ち上がり部分が増幅されていることにより、利得媒体を通過したパルスは時間的に前の方にシフトして、励起レーザーパルスとの周期のずれが補正できる。共振器長のずれが大きすぎると、この周期補正機構では補正できなくなり、モード同期はずれてしまう。そのために、色素レーザーの共振器長が励起レーザーの共振器長よりわずかに長いところが最良の長さになっている。

5.2.2 CdSeの束縛励起子の輻射寿命

高速応答の光機能素子を作製するには、励起状態の寿命が短い物質を使う必要がある。半導体中の欠陥などに束縛された励起子状態は自由な状態に比べ数桁大きい振動子強度を有しており、その輻射寿命はかなり短いことが期待できる。⁶⁾ 束縛励起子状態を使って、高繰り返し、高速スイッチング素子が作れるかを探るために、束縛励起子の寿命をピコ秒分光システムを使用して測定した。ここではCdSe中のドナー及びアクセプターにゆるく束縛された励起子からの発光(それぞれ I_2 , I_1 発光と呼ばれている)の寿命測定の結果を報告する。⁷⁾

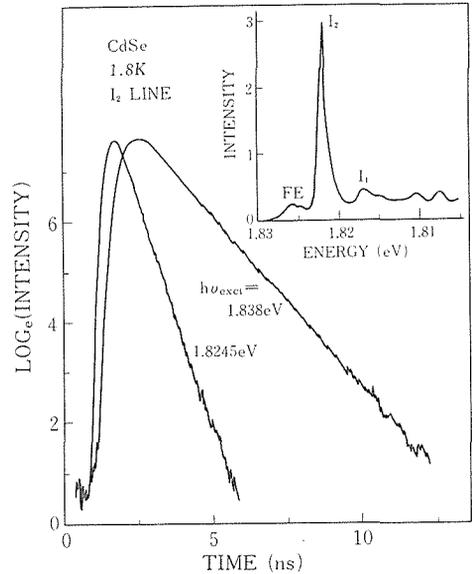


図5.6 高純度CdSe試料の I_2 発光の時間変化。励起エネルギーが1.88eVの時の発光スペクトルは挿絵に示してある。

1.8Kに於けるCdSeの吸収端近傍の発光スペクトルを図5.6に示す。この温度では、 I_2 発光が最も顕著な発光である。 I_2 発光の減衰曲線も図5.6に示してある。減衰曲線の形は励起するレーザー光のエネルギーに依存し、自由励起子線(1.8258eV)より高エネルギーの励起と低エネルギーの励起に対して形が異なっている。この違いは高エネルギーの励起に対しては一旦自由励起子状態が作られ、その後自由励起子が欠陥に捕獲され束縛励起子状態ができると考えることにより理解できる。束縛励起子状態を生成するのに t_f の時間がかかる場合には、発光の時間変化 $L(t)$ は寿命 t_e と t_f を用いて $L(t) = (t_f - t_e)^{-1} [\exp(-t/t_f) - \exp(-t/t_e)]$ と表せる。この式より、発光の立ち上がりは t_f と t_e の小さい方、立ち下がり大きい方により決められていることが判る。⁷⁾ 実験に用いたCdSe試料中では、自由励起子が欠陥に捕獲されて束縛励起子を生成する時間 t_f が束縛励起子の寿命 t_e より長くなっている。従って自由励起子状態が作られてしまう励起に対しては、発光は t_e で立ち上がり、 t_f で立ち下がる。自由励起子線より低エネルギーで、束縛励起子の励起状態を直接作る励起に対しては、発光の装置系の分解能で立ち上がり、寿命 t_e で減衰する。

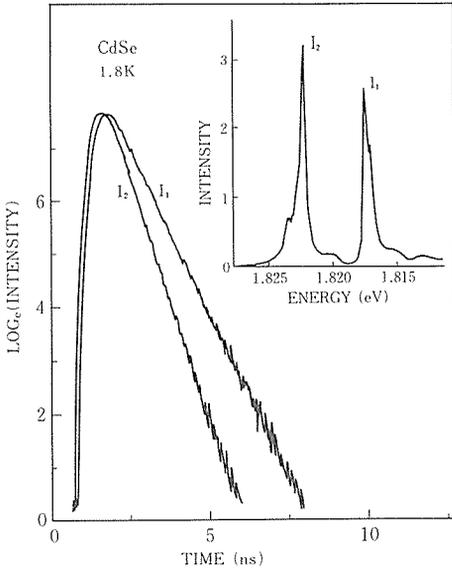


図5.7 欠陥濃度のやや高いCdSe試料の束縛励起子発光の時間変化。この試料の発光スペクトルは挿絵に示してある。

以上の考察と図5.6よりCdSeのI₂束縛励起子の寿命は0.5nsであると決定できる。また自由励起子線の減衰時間は1.4nsであり、束縛励起子の生成時間と完全に一致している。このことは、欠陥への捕獲過程が自由励起子の寿命を決めていることを示している。この実験に使用した試料は非常に高純度であったために、欠陥濃度が低く、自由励起子の捕獲時間が1.4nsと遅く、束縛励起子の寿命測定を複雑なものにしていた。そこで、欠陥濃度がより高く、自由励起子の捕獲時間が十分短い試料を用いた実験も行った。この試料の発光スペクトルは図5.7に示してある。この試料では、I₁発光はI₂発光と同じくらい強い。欠陥への捕獲が速いため、自由励起子線は観測できない。I₂、I₁線の減衰曲線も図5.7に示してある。この結果より、I₂束縛励起子の寿命は0.51ns、I₁束縛励起子の寿命は0.8nsと決定できる。I₂束縛励起子の寿命は高純度試料を用いて決定された値とほぼ一定している。

束縛励起子の輻射寿命に関してはRashbaらによる理論⁶⁾とSandersらによる理論⁸⁾の2つが提案されているが、それぞれで得られる結果がかなり異なっている。どちらの理論がより現実に近いかを調べるために寿命の値の比較を行った。表5.1に結果が示してある。Rashbaらの理論を用いて寿命

表5.1 観測されたI₂, I₁束縛励起子の寿命と理論値の比較

	exp. nsec	theor. RG ^a nsec	SC ^b nsec
I ₂	0.50 ± 0.05		
	0.51 ± 0.05	0.2 ^c , 0.4 ^d	0.03
I ₁	0.80 ± 0.05	0.7 ^c , 1.4 ^d	0.4

^aRashba and Gurgenshvili (Ref. 6)

^bSanders and Chang (Ref. 8)

^cobtained for M=0.59m₀ (Ref. 9)

^dobtained for M=0.96m₀ (Ref. 10)

を計算する際には自由励起子の質量が必要となるが、報告されているCdSeの励起子の質量にはばらつきがある。そこで、ここでは2つの異なった質量の値^{9,10)}を用いて寿命の計算を行った。結果はRashbaらの理論に対してよりよい一致が見られた。したがってRashbaらのモデルの方がより現実に近いと結論できる。

参考文献

- 1) J.P. Heritage and R.K. Jain, Appl. Phys. Lett. **32**, 101 (1978).
- 2) F. Minami and K. Era, Optics Commun. **35**, 393 (1980).
- 3) D.M. Kim, J. Kuhl, R. Lambrich and Von der Linde, Optics Commun. **27**, 123 (1978).
- 4) C.P. Ausschnitt, R.K. Jain and J.P. Heritage, IEEE J. Quantum Electron. **QE-15**, 912 (1979).
- 5) F. Minami and K. Era, Optics Commun. **56**, 46 (1985).
- 6) E.I. Rashba and G.E. Gurgenshvili, Sov. Phys.-Solid State. **4**, 759 (1962).
- 7) F. Minami and K. Era, Solid State Commun. **53**, 187 (1985).
- 8) C. Hermann and P.Y. Yu, Phys. Rev. **B21**, 3675 (1980).
- 9) R.G. Wheeler and J.O. Dimmock, Phys. Rev. **125**, 1805 (1962).

5.3 紫外・可視分光法

従来、固体レーザーのレーザー発振は単一波長の発振であり、その発振線もとびとびであった。近年、Cr³⁺をドープしたガーネット結晶で、波長可変な固体レーザーの可能性が検討されはじめた。我々はGdScGaガーネット (Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂, 以下GSGGと略す)にCr³⁺をドープして、レーザー利得に比例す

る誘導遷移断面積を求めたのでその結果を5.2.1で報告する。また、希土類イオンのうちCe³⁺は、他のイオンが4f-4f遷移であるのに対して、5d-4fの遷移である。これは許容遷移であり、したがって発光強度も強く、また発光寿命も短くなり、シンチレータ用結晶の付活イオンとして適している。我々はCe³⁺イオンをドープしたGd₂SiO₅(以下GSOと略す)の分光学的研究を行なったので、その結果を5.2.2で詳述する。

5.3.1 Cr付活GdScGaガーネット

従来、固体レーザーは単一波長発振であり、波長を変えるには、色素レーザーを固体レーザーで励起して行う方法がとられてきた。色素レーザーは各種波長域のものが開発されて来ているが、エタノール等の溶液として用いるため、交換や取扱が容易ではない。そのため、波長可変な固体レーザーに対する希求があった。アレキサンドライト(Alexandrite)¹⁾²⁾で波長可変レーザーを得ることに成功して以来、K₂NaScF₆等の³⁾物質が検討されて来た。近年、Cr³⁺で付活されたGSGGが着目され、レーザー発振等の研究結果が報告されて来た。⁴⁻⁷⁾我々は、このCr:GSGGの発光吸収スペクトルを測定して誘導遷移断面積を計算し、実験値⁷⁾と比較した結果を報告する。

測定に用いたCr:GSGGはチョクラルスキー法(以下CZ法と略す)で引き上げた単結晶から切りだした。育成条件は、回転数20~30rpm、引き上げ速度2mm/hで<111>方向に成長させた。得られた結晶の組成式は、Gd_{2.98}Sc_{1.92}Cr_{0.04}Ga_{3.16}O₁₂で、Crの濃度は1.6×10²⁰cm⁻³であった。

広帯域(すなわち波長可変な)レーザーの理論的研究はMcCumberによって1960年代になされた。^{8,9)}それによると、詳細平衡(detailed balance)から、 δ_a 、 δ_e をそれぞれ、吸収断面積、誘導断面積とすると、

$$\delta_a = \delta_e \exp[h(\omega - \mu)/kT] \quad (1)$$

という関係式が成り立つ。ここで、 μ は化学ポテンシャルでほぼゼロフォノンエネルギー ω_0 に等しい。次に、同じくMcCumberによると、¹⁰⁾量子効率 η とスペクトル曲線に関する無次元の関数 $f_\lambda(k, \omega)$ の間に、

$$\frac{\eta}{\tau} = \frac{1}{h} \sum_{\lambda} \int d\Omega \int \frac{d\omega}{2\pi} f_\lambda(k, \omega) \quad (2)$$

が成り立つ。ここで、 τ は、自然放出寿命、積分は

偏光(λ)、立体角(Ω)、角運動量(ω)について行なう。同様に、誘導断面積 $\delta_e(k, \omega)$ は発光スペクトルから、

$$\begin{aligned} \sigma_e(k, \omega) &= f_\lambda(k, \omega) \left(\frac{2\pi c}{\omega n_\lambda(k, \omega)} \right)^2 \\ &= \left(\frac{\lambda}{n_\lambda} \right)^2 f_\lambda(k, \omega) \end{aligned} \quad (3)$$

のように得られる。以上がCr:GSGGを解析する基本式である。

一般的には、吸収の絶対測定は容易であるが、発光の絶対測定は非常に困難である。Kenyon *et al.*³⁾はK₂NaScF₆:Crについて、発光スペクトルは吸収の鏡影であるとして解析をした。我々も同様にして、吸収係数(absorption coefficient)に対応して、最大発光係数として

$$\alpha_e^m = \sigma_e^m \times N_{Cr} \quad (4)$$

を導入する。この式の物理的意味は、すべてのCrイオンが発光の始状態にあるときの発光強度である。この最大発光係数が得られれば、絶対発光スペクトルは、発光スペクトルの測定値 $f_\lambda(k, \omega)$ から計算することができる。

(2)式において、Cr³⁺の⁴T₂→⁴A₂の発光寿命 τ は101±3 μ sと得られた。量子効率は1であり、⁴等方的な発光であるとする、偏光(λ)および立体角(Ω)についての積分は8 π となる。従って、(2)式から

$$\begin{aligned} 8\pi \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} f(k, \omega) &= 8\pi \int_0^\infty d\nu f(k, \nu) \\ &= 1.1 \times 10^{-23} \text{erg} \\ &= 5.5 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

となる。我々のスペクトル測定では光電子増倍管の光電流を1.007M Ω の抵抗に流して、その両端の電圧mVに交換して求めているので、 a という比例係数を用いて、

$$a \int_0^\infty d\nu f(k, \nu) = 1.0 \times 10^6 \text{mVcm}^{-1} \quad (6)$$

が、実際の発光スペクトルを積分して得られる。(5)(6)式を比較して $a = 4.5 \times 10^{14} \text{mV}$ が得られる。発光のピーク(756nm)での発光強度は5.32×10²mVであるので、 a の値を用いると $f(k, \omega) = 1.2 \times 10^{-12}$ が得られる。(3)式で屈折率 $n_\lambda \sim 1$ と仮定すると、最大誘導断面積は、

$$\sigma_e^m = 0.69 \times 10^{-20} \text{cm}^2 \quad (7)$$

となる。この値はStruveとHuber⁷⁾が別の方法で求めた0.7×10⁻²⁰cm²と非常によく一致している。

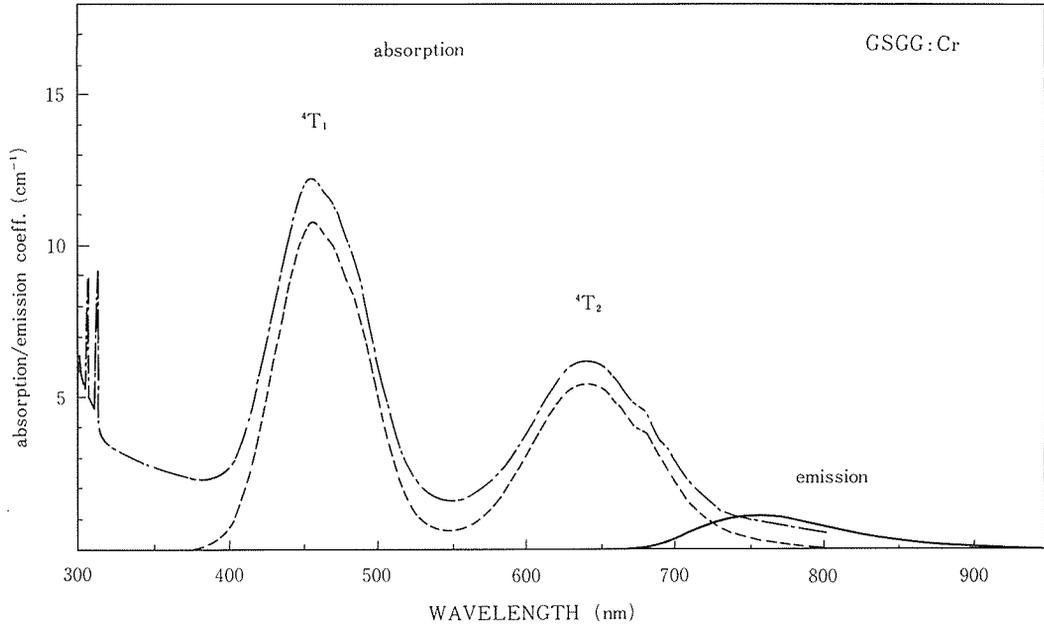


図5.8 吸収スペクトル(一点鎖線)と発光スペクトル(実線)。点線はバックグラウンドを除いた吸収スペクトル。この曲線と実線の交点がゼロフォノンエネルギーを与える。

(4)式で $N_{cr} = 1.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ を用いれば

$$\alpha_e^m = 1.1 \text{cm}^{-1} \quad (8)$$

が得られる。図5.8に、最大絶対発光係数 α_e^m を用いて得られた発光スペクトルを、吸収スペクトルと同時に示した。図中、一点鎖線は吸収スペクトル、点線はバックグラウンドをさし引いた正味の吸収スペクトルである。吸収及び発光スペクトルの交点がゼロフォノンエネルギーで、その値は 13759cm^{-1} であった。(1)式によると、 $\mu \sim \omega_0$ とすればこの $\omega = \omega_0$ で $\sigma_e = \sigma_a$ となる。ここでの σ_a は N_{Ar} を用いて $0.51 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ となる。一方(3)式を用いて、このゼロフォノンエネルギーでの σ_e は $0.51 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ と得られ、(1)式で $\mu \sim \omega_0$ と仮定した断面積と非常によく一致する。図5.9に、誘導遷移断面積の計算値(実線)と、StruveとHuberの実験値(+印)⁷⁾を示した。770nm以上では20%程度の誤差で一致している。実験値を求めるにあたって、⁷⁾ 結晶中でのウェイトの不確かさが大きいことを考えると、比較的良い一致といえよう。770nmより短波長では、実験値との一致が悪いが、これは励起状態吸収(excited-state absorption)によるものと考えられる。

結論として、McCumberによる理論計算にもと

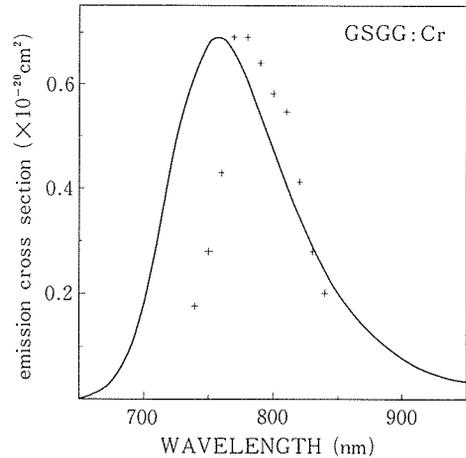


図5.9 誘導断面積の計算値(実線)とStruve及びHuberによる実験値(+、参考文献7)。

づいた、発光・吸収スペクトルから求まる誘導遷移断面積の計算値は、レーザ発振実験から求まる値と良い一致を示し、最大で $0.69 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ になることが判った。

終りに、本研究に用いた単結晶を提供していただいた当所宮沢靖人博士に謝意を表します。

5.3.2 Ce : Gdシリケート

NaI(Tl) はシンチレータ用材料として古い歴

史をもっている。¹¹⁾ 近年になって、医用機器、例えばX線CT (Computed Tomography)・ポジトロンCT等が著しい進歩をとげてきている。そうした装置では、検出器としてのシンチレータを小さい配列として配置することが必要である。NaI(Tl)は十分な発光強度があるが、潮解性があるために防湿が必要であるため、新しい固体シンチレータへの要望が高まっている。そのために、BaF₂,¹²⁾ CaWO₄,¹³⁾ やBi₄Ge₃O₁₂ (BGO),¹⁴⁻¹⁶⁾ が開発されたがそれぞれに一長一短がある。例えばBaF₂では高速の発光 (0.6ns) と低速 (620ns) の発光があり、高速くりかえしができないとともに、その発光は紫外部にあつて検出器の感度の弱い部分になる。¹²⁾ CdWO₄は発光寿命が5msと著しく長い。¹³⁾ BGOは発光寿命が長く (300ns) 発光強度がNaI(Tl)の約10%と弱く、また発光のピークが発長が、シンチレータ用の光電子増倍管 (PMT) のピークとずれている等の短所がある。¹⁴⁻¹⁶⁾

最近になってTakagi and Fukazawa¹⁷⁾によってCeで付活されたGd₂SiO₅ (Ce : GSO) が発見され、注目を集めている。この物質は、勿論非潮解性であつて、発光寿命は60nsと短かく、発光強度も比較的良好に用いられているBGOの2倍以上あり、¹⁸⁾ 密度も6.71と比較的大きいので、新しいシンチレータ材料として有望である。しかしながら、その光物性的性質は石橋らの応用物理学会での報告¹⁹⁾を除いて殆どない。そのためにCe濃度を変化させたGSOについて実験した結果を以下に述べる。ただ、励起源としての γ 線は、放射線源の取扱に対する注意が必要であること、また γ 線で励起したとしてもいずれにしても発光準位まで緩和してから発光するであろうと考え、取扱いの容易な紫外光を励起源として用いた。

測定に用いたCe : GSOは、前項と同じくCZ法を用いて育成した。その条件は、回転数20rpm、引き上げ速度2 mm/hであり、成長径を一定に保つADC (Automatic Diameter Control method)を用いた。典型的な大きさは、断面がやや菱形をしていて20×22mm、長さは60mmで、それから1~2 mm厚の板を切り出し、両面鏡面研磨して光学実験を行なった。Ce濃度は、0.2%、0.5%、1%及び2%であつた。

光学測定は、SPEX1702回折格子分光器 (逆分散1.1nm/mm, 明るさf/7) とHTV R928 PMT及び冷

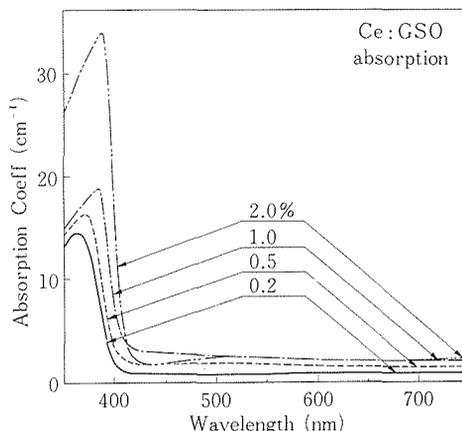


図5.10 Ce : Gd₂SiO₅の吸収スペクトル。

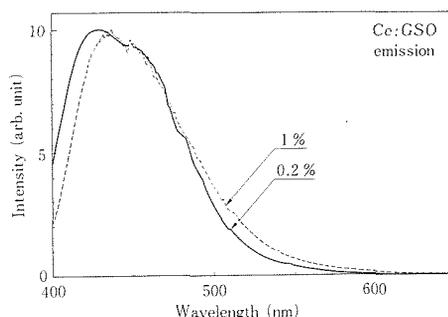


図5.11 Ce : Gd₂SiO₅の発光スペクトル。分光系の感度補正を行なつてある。

却したR316 RMTを用いた。光源はハロゲンランプと150Wの水銀キセノンランプを適当な溶液・ガラスフィルターを組み合わせ用いた。光源の安定度は0.2%以下であり、更に測定をコンピュータライズすることにより、各データ点での光源のふらつきを補正・平均化した。発光寿命測定には0.5MWの窒素レーザー (337.1nm) で励起し、発光ピークの437nmに分光器を固定して、デジタルボックスカー積分器を用いて行なった。

結晶の色は、Ceが低濃度であるものは無色に近いが1%以上の試料では黄色味がかってくる。これは、図5.10に示した吸収スペクトルで、Ce濃度が増すにつれて吸収端が長波長に移動するためである。なお、短波長側で吸収が減衰して見えるのは見かけの上だけであり、非常に強い吸収があることを示している。

図5.11には、Ce濃度が0.2%と1%のCe : GSOの発光スペクトルを示す。分光系の感度は標準ラ

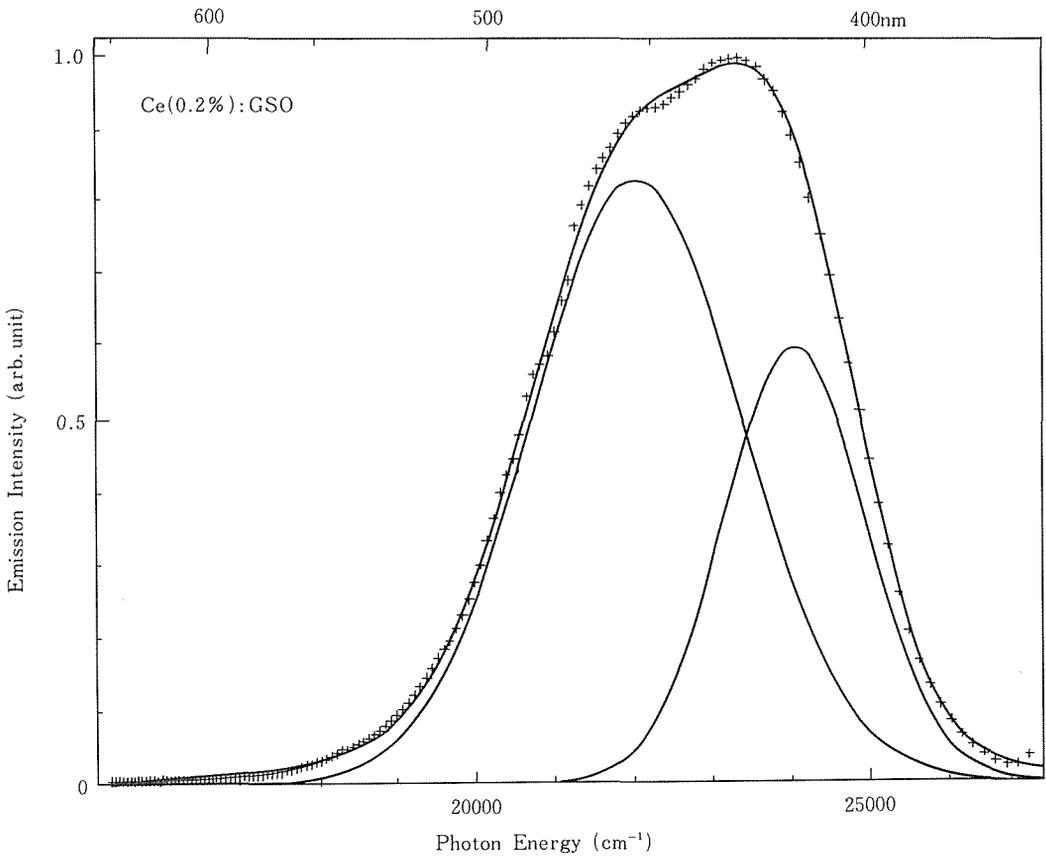


図5.12 Ce 0.2%の発光スペクトルのディコンボリューション。+は実験データ、実線は成分及び合成したスペクトル。低エネルギー側からVIS(1)、VIS(2)と名付け、表5.2に対応する。

ンプを用いて補正してある。

一般的にCe³⁺の自由電子レベル4f, 5dは、結晶場に入ると、4fはそのまま5dは²Eと²T₂に分離する。²⁰⁾更にスピン-軌道相互作用により、4fレベルは²F_{5/2}と²F_{7/2}に、また²T₂レベルは二つに別れる。²⁰⁾(図5.19参照)従って、発光は²T₂の下の方のレベルから⁴F_{7/2}及び⁴F_{5/2}の二つのバンドから成り、²¹⁾又は吸収は⁴F_{5/2}から²T₂への二つのバンド、²Eへの一つのバンドから成ることが予想される。更に²F_{5/2}と²F_{7/2}は4fレベルであり、内殻のために外部の場即ち母体にほとんど依存せずに約2000 cm⁻¹のエネルギー差をもつことが知られている。²²⁾

従って図5.11のピークは2つに分れることが判る。図5.12及び図5.13にCe濃度が0.2%と1%ものについてディコンボリューションした結果を示

す。バンドの形としてガウシアン、バックグラウンドとして波数(cm⁻¹)の2次式を仮定した。図から判るように、計算カーブと実験値の一致は可成良い。計算結果を表5.2に示す。Ce 0.2%では²F_{7/2}と²F_{5/2}の間は2004cm⁻¹で、報告されている値²³⁻³²⁾によく一致している。一方Ce 1%ではこの値が1326cm⁻¹と小さくなっている。これはおそらく、短波長側で再吸収がおきるために発光が弱まっているためであると考えられる。発光スペクトルはシンリレータ用のPMTの感度特性によくマッチしており、効率がよい。例えば、ピーク波長は437nmであって、PMTの最高感度420nmに近く、また発光スペクトルはPMTの量子効率10%以上(290nmから535nm)の領域にすっぽり収まっている。

Ce 0.2%GSOの発光は液体窒素温度(LNT, 77°

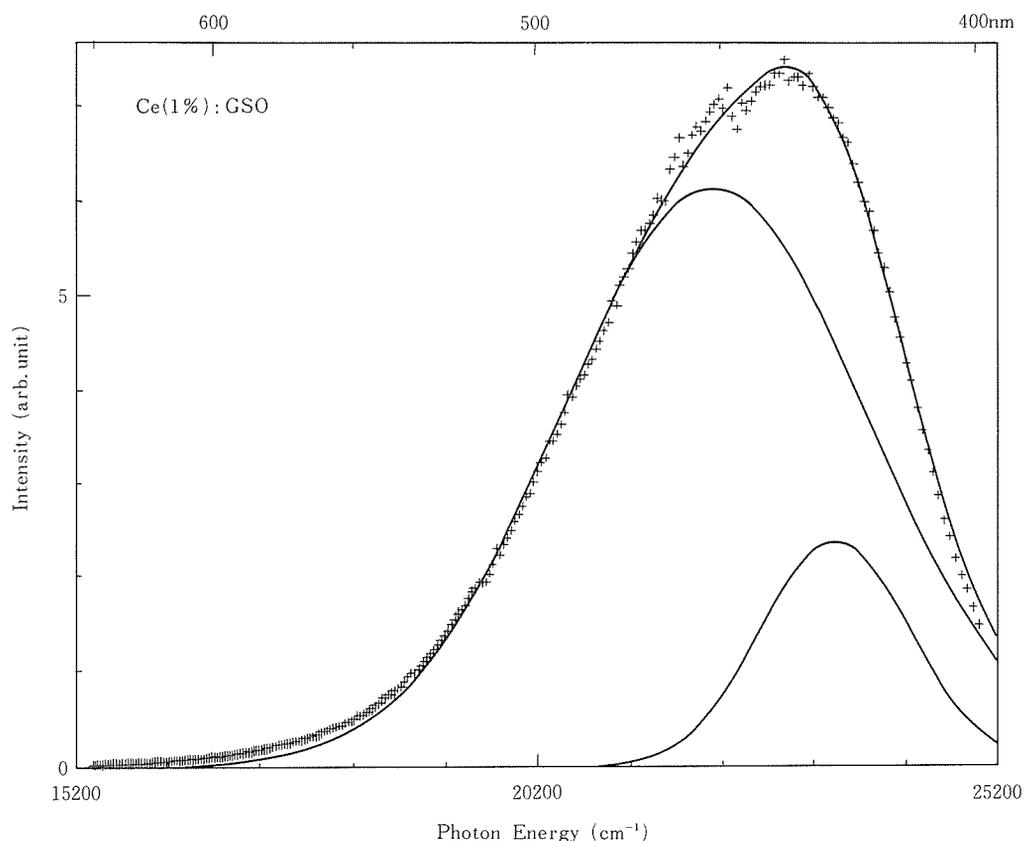


図5.13 Ce 1%の発光スペクトルのディコンボリューション。+は実験データ，実線は成分及び合成したスペクトル。

K)でも測定した。この発光スペクトルもまた室温と同じく二つのガウシアンバンドに分離できる。最適フィットの各パラメータ値を同じく表5.2に示した。4fレベルの ${}^2F_{5/2}$ と ${}^2F_{7/2}$ のエネルギー差は 1922cm^{-1} であり、室温での値と大差ないことが判った。しかしながら、表5.2より判るように、各成分バンドの全半値巾は、室温より広がっている。この現象は通例では考えられないことで、通常は温度を下げるほど巾は狭くなっていく。³⁴⁾ 図5.11, と図5.14を比べてみると、高波長側が室温よりLNTの方が強くなっており、第3のバンドの存在を示唆している。LNTのスペクトルを三つのバンドに分けてみると、ピークは 23820 , 22277 , および 20521cm^{-1} , バンド巾は 1513.2 , 2847.8 , および 4134.3cm^{-1} となり、高波数側のピークの中はRTの 2217.4 及び 3114.5cm^{-1} から小さくなってお

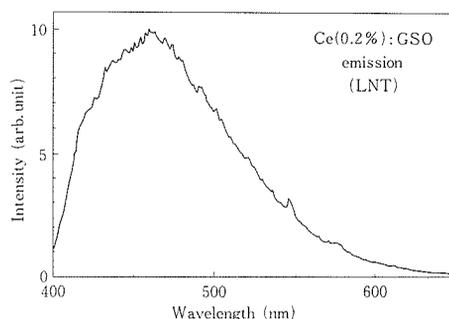


図5.14 Ce 0.2%の液体窒素温度 (LNT) における発光スペクトル。

り、納得できるものである。最も低波数側のバンドは、おそらく色中心といったものに関連した発光ではないかと考えられる。

図5.15には、時間分解発光スペクトルを示した。

表5.2 Results of Decomposition of Emission and Excitation Spectra. VIS denotes the emission maximum at around 437 nm. UV-A, UV-B, and UV-C denote the excitation bands in the ultraviolet region from shorter to longer wavelengths. Amp is the amplitude of the emission and excitation peaks and FWHM denotes the full width at half maximum of the bands. VIS and UV-C bands can be decomposed into two Gaussian bands.

Ce (0.2%): Gd ₂ SiO ₅ (GSO) [RT]				
		Amp	Center energy	FWHM
UV-A			41700cm ⁻¹	
UV-B		0.3375	34355cm ⁻¹ (291.1nm)	
UV-C	(1)	0.3808	30427cm ⁻¹ (328.7nm)	1652.4cm ⁻¹
	(2)	0.6769	28612cm ⁻¹ (349.5nm)	2767.9cm ⁻¹
VIS	(1)	2323.8	24047cm ⁻¹ (415.9nm)	2117.4cm ⁻¹
	(2)	3224.4	22043cm ⁻¹ (453.7nm)	3114.5cm ⁻¹
Ce (1%): GSO [RT]				
UV-A			42400cm ⁻¹	
UV-B		0.5322	34626cm ⁻¹ (288.8nm)	
UV-C	(1)	0.3249	30527cm ⁻¹ (327.6nm)	1578.1cm ⁻¹
	(2)	0.5595	28978cm ⁻¹ (345.1nm)	1727.3cm ⁻¹
VIS	(1)	646.7	23431cm ⁻¹ (426.8nm)	1912.6cm ⁻¹
	(2)	1669.1	22105cm ⁻¹ (452.4nm)	3933.5cm ⁻¹
Ce (0.2%): GSO [LNT]				
VIS	(1)	1073.7	23056cm ⁻¹ (433.7nm)	2842.4cm ⁻¹
	(2)	2300.3	21134cm ⁻¹ (473.2nm)	4450.6cm ⁻¹

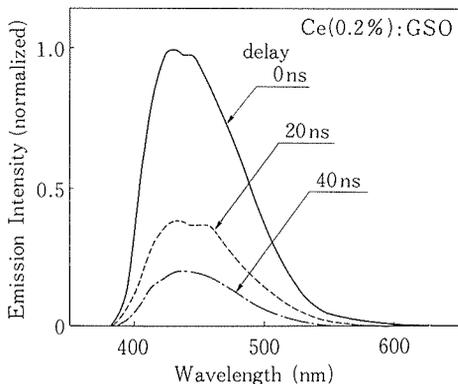


図5.15 Ce 0.2%の時間分解スペクトル。実線は励起直後、点線は20ns後、そして一点鎖線は40ns後のスペクトル。

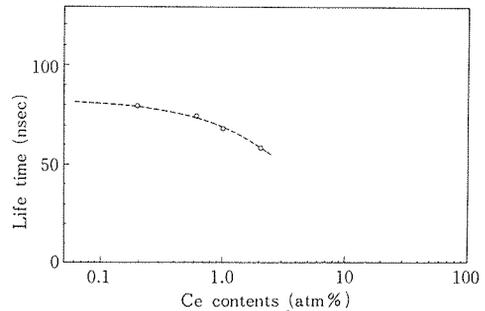


図5.16 発光寿命のCe濃度依存性。

時間の経過とともにほぼ比例して変化しており、このことはCe³⁺のサイトが唯一であることを示している。

図5.16に発光寿命のCe濃度依存性を示す。低濃度でのCe³⁺の発光寿命は約80nsで (intrinsic

decay) ほぼ一定であり、高濃度になるに従い発光寿命が短くなっていきCe 2%では58.5nsとなる。この現象は一般には濃度消光 (Concentration quenching) と呼ばれ、三つのモデルが提唱されている。³⁴⁾

- (1) 励起エネルギーがマイグレーションして最後にトラップにつかまり散逸する,³⁵⁾³⁶⁾
- (2) 励起エネルギーの一部が他のイオンに伝達され、それぞれが緩和する,³⁴⁾³⁷⁾ (cross

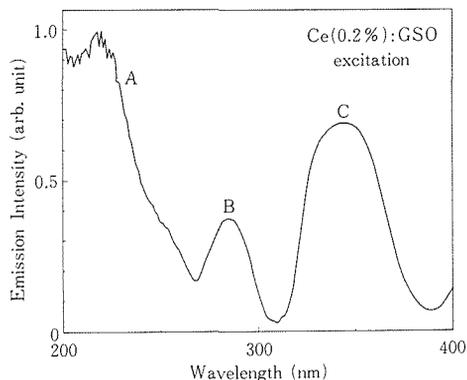


図5.17 Ce 0.2%の励起スペクトル。短波長側からA, B, C, と名付ける。

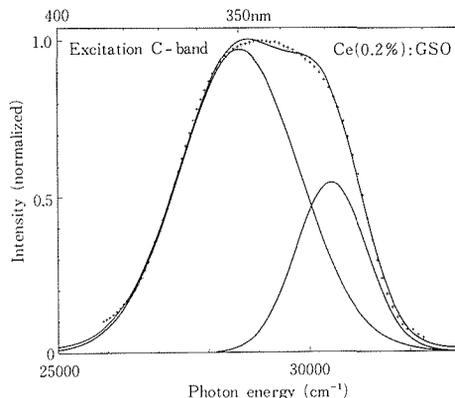


図5.18 励起スペクトルのCバンドのディコンポリューション。高エネルギーからUV-C(1), UV-C(2)と名付ける。

relaxation)

(3) 二つの励起エネルギーが合わさり、一部が散逸する。(Avger recombination)

このCe:GSOの場合、希土類の(4f)ⁿ配置内での遷移のように、スペクトル線は狭くないため、(2)、(3)といったプロセスは考えにくい。従って、主として格子不完全性等のトラップによるものが主であると考えられる。こうした、図5.16に示したような濃度消光は、レーザ材料や蛍光体にごく普通にみられる現象である。³⁴⁻⁴⁶⁾ 即ち、およそ0.5%程度まではほぼ一定であり、例えば2%の濃度では一定値の1%から30%程度まで短くなる。図5.16では2%で、0.2%の発光寿命の70%もあり、このCe:GSOの濃度消光は弱いものであるといえる。即ち、他の発光材料よりもより広いCe濃度が選択できるため、発光寿命と発光強度を、使用目的に応じて最適化する範囲が広くとれ、応用上有利であるといえる。ところで、石橋等はγ線励起の場合、発光寿命はCe濃度の^{-2/3}乗に比例すると報告している。¹⁹⁾ これは、γ線励起と紫外励起で発光のメカニズムが異なるのではないかと考えられ、我々もγ線励起について実験を行なって比較することが今後の課題として残る。

先に吸収スペクトルのところで述べたように、吸収端より短波長では、吸収が非常に強い。従って、サンプルにXeランプの光を分光してあて、発光スペクトルのピーク波長(437nm)の発光強度で(励起スペクトル)吸収状態をしらべた。その結果を図5.17に示す。一般に、吸収スペクトルと励起スペクトルは、強度及びバンド巾については異な

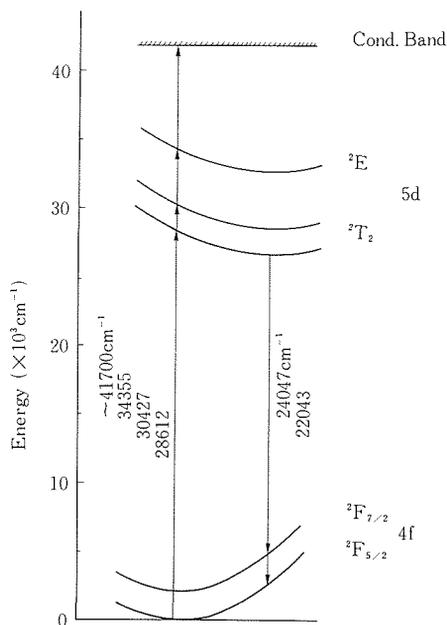


図5.19 Ce 0.2%の場合のGd₂SiO₅中のCe³⁺のエネルギー準位。発光及び励起スペクトルの解析から得られた。

ることが多いが、ピーク位置についてはほぼ同じであることが知られている。^{47,48)} 図より明らかのように、励起スペクトルは、A, B, Cの三つのバンドに別れている。5d自由電子の分裂のしかたのところでも述べたように、²T₂への吸収バンドは二つのバンドから成る。従ってCのバンドは二つのサブバンドに分けられる。その結果を図5.18に

示した。最適パラメータは表5.2に示した。A, Bのバンドはそれぞれ、伝導帯及び 2E レベルへの遷移である。それ等のエネルギーを同様に表5.2に示した。

以上の発光, 励起スペクトルの解析から, GSO中の Ce^{3+} イオンのエネルギー準位を決めることができる。その結果を図5.19に示した。左上向き矢印の下から二本は $4f^2F_{5/2} \rightarrow 5d^2T_2$ の二つのサブレベルへの遷移, 三番目の矢印は $4f^2F_{5/2} \rightarrow 5d^2E$ への遷移, 最後は伝導帯への遷移であり, 励起スペクトル図5.17のC, B, Aの各バンドに対応している。発光スペクトルも, $5d^2T_2 \rightarrow 4f^2F_{1/2}$ 及び $^2F_{5/2}$ への二つのバンドに対応している。

以上述べてきたように $Ce : GSO$ は, 発光スペクトルが光電子増倍管の高感度域に一致するため効率がよく, また発光寿命も60ns程度と速いので繰り返し測定に有利であり, 充分実用的であることが判った。また発光・励起スペクトル等の解析から, GSO中の Ce^{3+} のエネルギー準位を決めることができた。

終りに, 単結晶を提供いただいた宮沢靖人博士, 有意義な討論をいただいた千葉利信, 赤羽隆史両博士に謝意を表します。

参考文献

- 1) J.C. Walling, O.G. Peterson, H.P. Jenssen, R.C. Morris, and E.W. O'Dell, IEEE J. Quantum Electron. **QE16**, 1302 (1980).
- 2) S.T. Lai and M.L. Shand, J. Appl. Phys. **54**, 5642 (1983).
- 3) P.T. Kenyon, L. Andrews, B. McCollum, and A. Lempicki, IEEE J. Quantum Electron. **QE18**, 1189 (1982).
- 4) E.V. Zharikov, V.V. Laptev, E.I. Sidorova, Yu. P. Timofeev, and I.A. Shcherbacov, Sov. J. Quantum Electron. **12**, 1124 (1982).
- 5) E.V. Zharikov, N.N. Ilichev, V.V. Laptev, A.A. Malutin, V.G. Ostroumev, P.P. Pashinin, A.S. Pimenov, V.A. Smirnov, and I.A. Shchervacor, Sov. J. Quantum Electron, **13**, 82 (1983).
- 6) B. Struve, G. Huber, V.V. Laptev, I.A. Shcherbaev, and E.V. Zharikov, Appl. Phys. **B30**, 117 (1983).
- 7) B. Struve and G. Huber, J. Appl. Phys. **57**, 45 (1985).
- 8) D.E. McCumber, Phys. Rev. **134**, A299 (1964).
- 9) D.E. McCumber, Phys. Rev. **136**, A954 (1964).
- 10) 参考文献8中のfootnote18参照。 ω に対しての積分値は cm^{-1} 単位であり, 一方発光寿命は s^{-1} なので変換係数 h が導入された。
- 11) R. Hofstadter, Phys. Rev. **74**, 100 (1948).
- 12) M.R. Farukhi and C.F. Swinehart, IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-18**, 1 (1971).
- 13) N.J.J. Lammers, G. Blasse, and D.S. Robertson, Phys. Stat. Sol. (a) **63**, 569 (1981).
- 14) M.J. Weber and R.R. Monchamp, J. Appl. Phys. **44**, 5496 (1973).
- 15) O.H. Nester and C.Y. Huang, IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-22**, 68 (1975).
- 16) K. Takagi, T.Oi, T. Fukazawa, M. Ishii, and S. Akiyama, J. Cryst. Growth, **52**, 584 (1981).
- 17) K. Takagi and T. Fukazawa, Appl. Phys. Lett. **42**, 43 (1983).
- 18) M. Ishii, H. Ishibashi, and K. Takagi, 放射線**14**, 41 (1987).
- 19) H. Ishibashi, K. Shimizu, and K. Susa, 第48会応用物理学会予稿集**20p-Z-2** (1987).
- 20) T. Hoshina and S. Kuboniwa, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 828 (1971).
- 21) T. Hoshina, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 1261 (1980).
- 22) 例えば, F. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Akademic Press, New York, 1978), p. 34.
- 23) W. Lehmann and F.M. Ryan, J. Electrochem. Soc. **118**, 477 (1971).
- 24) K. Narita and A. Taya, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2936 (1972); 第147回蛍光体同学会予稿p. 31 (1973).
- 25) W.J. Manthey, Phys. Rev. **B8**, 4086 (1973).
- 26) D.R. Vij and V.K. mathur, J. Electrochem. Soc. **122**, 310 (1975).
- 27) D. Bimberg, D.J. Robbins, D.R. Wight, and J.P. Teser, Appl. Phys. Lett. **27**, 67 (1975).
- 28) W.A. Barrow, R.E. Coovert, and C.N. king, SID Int. Symp. Digest (San Francisco), p. 249 (1984).
- 29) S. Tanaka, V. Shanker, M. Shiiki, H. Deguchi, and H. Kobayashi, SID Int. Symp. Digest (Orlando), p. 218 (1985).
- 30) S. Oseto, Y. kageyama, and K. Kameyama, 第33回応用物理関連連合講演会**4p-S-17** (1986).
- 31) N. Yamashita, Y. Michitsuji, and S. Asano, J. Electrochem. Soc. **134**, 2932 (1987).
- 32) S. Oseto, Y. Kageyama, M. Takabashi, H. Deguchi, K. kameyama, and I. Fujimura, to be published in Proc. Int. EL. Workshop (Tottori) (1988).
- 33) B.Di Bartolo, *Optical Interactions in Solids* (John Wiley E Sons, New York, 1968), Chap. 17, Sec. 4.
- 34) H.G. Danielneyer, M. Blaette, and P. Balmer, Appl. Phys. **1**, 269 (1973).

- 35) L.G. Van Uitert, R.C. Inares, R.R. Soden, and A.A. Ballman, *J. Chem. Phys.* **36**, 702 (1962).
- 36) L.G. Van Uitert and S. Iida, *J. Chem. Phys.* **37**, 986 (1962).
- 37) L.G. Van Uitert, E.F. Dearborn, and J.J. Rubin, *J. Chem. Phys.* **46**, 420 (1967).
- 38) G. Blasse, *J. Chem. Phys.* **46**, 2583 (1967).
- 39) J.L. Sommedijk and J.M.P.J. Versteegen, *J. Lumin.* **9**, 415 (1974).
- 40) E. Okamoto, Ph. D thesis, Osaka University (1976).
- 41) V.P. Gruzdev and V.L. Ermolaev, *Opt. Spectrosc.* **42**, 450 (1977).
- 42) J. Ferguson and H. Masui, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 1640 (1977).
- 43) F. Auzel, *J. Lumin.* **21**, 187 (1980).
- 44) C. Fonassier, B. Saubat, and P. Hagenmuller, *J. Lumin.* **23**, 405 (1981).
- 45) P.T. Kenyon, L. Andrews, B. McCollum, and A. Lempicki, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE18**, 1189 (1982).
- 46) J. Hegarty, D.L. Huber, and W.M. Yen, *Phys. Rev.* **B25**, 5638 (1982).
- 47) E. Nakazawa and F. Shiga, *J. Lumin.* **15**, 255 (1977).
- 48) F. Pelle, J.-P. Denis, B. Blanzat, and C. Pannel, *Mat. Res. Bull.* **12**, 511 (1977).

5.4 ラマン分光

結晶中のイオンのオーダリングは重要な問題であるが、従来はX線回折が主に用いられて来た。しかしながら、この方法ではAl, Siイオンがほぼ等しい散乱強度をもつため、オーダリングを決定するには困難があった。本節の研究対象である固

溶体の端物質CaAl₂SiO₆及びCaScAlSiO₆の構造決定では、Al, Siイオンはランダムに4配位席に分布し、いわゆるアルミニウム排除則が破れていると報告されて来た。¹⁾²⁾しかし、このことは必ずしもショートレンジでのAl/Siオーダリングを否定するものではなく、平均的にとらえるとオーダリングしていなくともショートレンジでは存在する可能性がある。

熱化学的研究により、オーダリングの三つのモデルが提唱されている。WoodはCaAl₂SiO₆-CaMgSi₂O₆系のパイロキシンについて、組成と活量から、全くディスオーダーであるとしている。³⁾ Newton等は、カロリメトリーのデータからローカルチャージバランスモデルを同じ系のパイロキシンに提唱している。⁴⁾ Woodは更に1979年になって、Al/Siの分布は端成分のCaAl₂SiO₆がノンストイキオメトリックであることから完全にディスオーダーであると報告している。⁵⁾

大橋と関田は、CaScAlSiO₆-CaTiAl₂O₆系のパイロキシンのラマンスペクトルを観測し、600~700cm⁻¹のラマンピークが、Al-O-Al, Si-O-Al, Si-O-Siに対応する三つの成分に分けられることを見出した。⁶⁾ この系の固溶体について、CaTiAl₂O₆を増すにつれて、Si-O-Si伸縮振動のラマンバンドが急減することが判り、したがってAlとSiは四配位席にランダムに分布しているのではないと結論された。このように、ラマン分光はショートレンジのオーダリングに敏感であり、オーダリングを調べる上で有効な手法であることが判った。本節では、CaScAlSiO₆-CaAl₂SiO₆系パイロキシン中のAl/Siオーダリングを、

表5.3 Unit-cell dimensions in the system CaScAlSiO₆(ScAl)CaAl₂SiO₆(AlAl)

ScAl/AlAl (mol %)	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	β (°)	V (Å ³)
100/0 ^a	9.887 (3)	8.996 (2)	5.446 (2)	105.89 (3)	465.8 (2)
90/10	9.857 (3)	8.966 (3)	5.432 (2)	105.86 (4)	461.8 (2)
80/20 ^a	9.839 (1)	8.937 (2)	5.422 (1)	105.95 (2)	458.3 (1)
70/30 ^a	9.811 (2)	8.906 (2)	5.406 (1)	105.99 (3)	454.1 (2)
(60/40) ^b	9.784 (7)	8.854 (7)	5.384 (5)	105.87 (6)	448.6 (6)
(42.5/57.5) ^b	9.710 (4)	8.790 (4)	5.345 (1)	105.95 (3)	438.7 (3)
0/100 ^c	9.609 (3)	8.654 (2)	5.274 (2)	106.06 (2)	421.4 (2)

^aOhashi 1978

^bEstimated values from the cell dimensions

^cOkamura et al. 1954

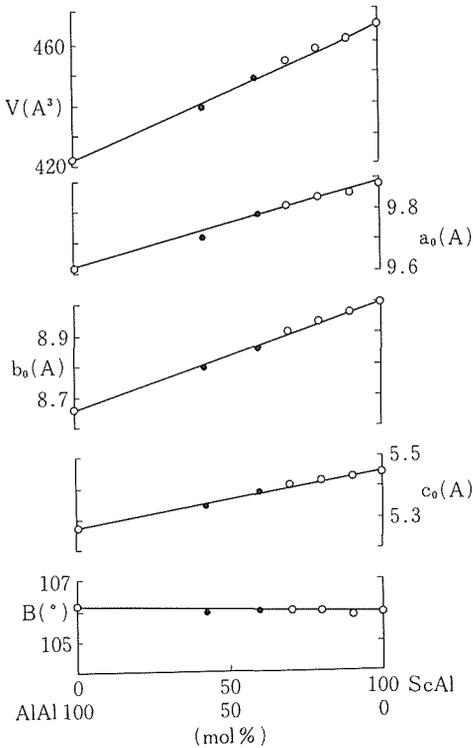


図5.20 CaScAlSiO₆-CaAl₂SiO₆系のユニットセルパラメータの組成依存性。

このラマン分光で解析した結果を報告する。

CaAl₂SiO₆のCaScAlSiO₆への溶解度は1気圧下で約32mol% (1400°C)である。圧力が増すにつれて溶解度も増すので、試料作成にあたり以下の二つの方法を用いた。第一の方法は1400°Cでの固相反応を用いて、CaCO₃、Al₂O₃、Sc₂O₃及びSiO₂を混合して1気圧下でシリユニット炉で焼成した。第二の方法はピストンシリンダ型高圧炉を用いるもので、温度1000~1400°C、圧力1.5~1.8GPa下で1~5日焼成した。測定に用いた7種類の試料のユニットセルの大きさは、粉末X線回折で測定した2θの値で決定し、表5.3及び図5.20に示した。図中黒丸で示したデータは、内挿法によるものである。

ラマンスペクトルの測定は、SPEX Ramalog 4でキャピラリーに試料をつめて、背面散乱法で測った。光源はArレーザの4880Åの線を用い、100~300mWの出力で用いた。尚試料点での光量は出力の約10%である。検出器はRCA C31034光電子増倍管を冷却して用い、出力はA/D変換してマイクロコンピュータシステムで平均化して測定

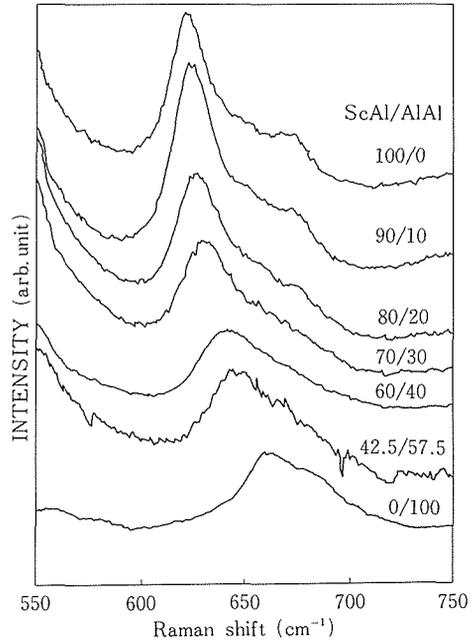


図5.21 CaScAlSiO₆-CaAl₂SiO₆系のラマンスペクトルの組成依存性。

した。スペクトルの分解はFACOM M340Sを用いた自己製のプログラムによる。

CaSc(AlSi)^{IV}O₆ (IVは四配位席を示す。これは以下ではScAl(100)と略す) - CaAl(AlSi)^{IV}O₆ (以下AlAl(100))系のラマンスペクトルを図5.21に示した。ABSi₂O₆タイプのパイロキシン⁸⁾に比べてピークはブロードである。従って、このスペクトルはいくつかのバンドから成っていると考えられる。Sharama等⁹⁾はScAl(100)のスペクトルで、651cm⁻¹のピーク及び676cm⁻¹の肩はT-O-T伸

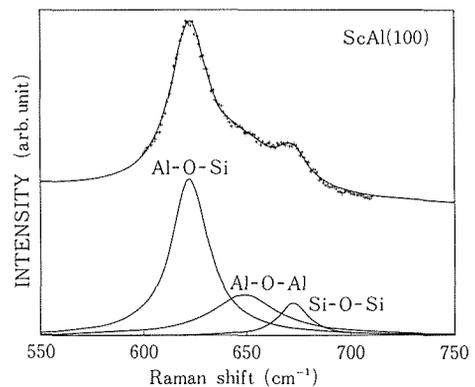


図5.22 CaScAlSiO₆のラマンスペクトルの分解例。

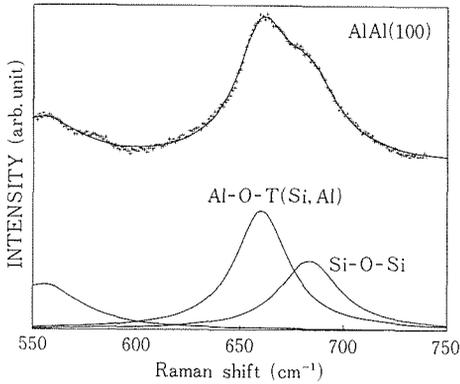


図5.23 CaAl₂SiO₆系のラマンスペクトルの分解例。

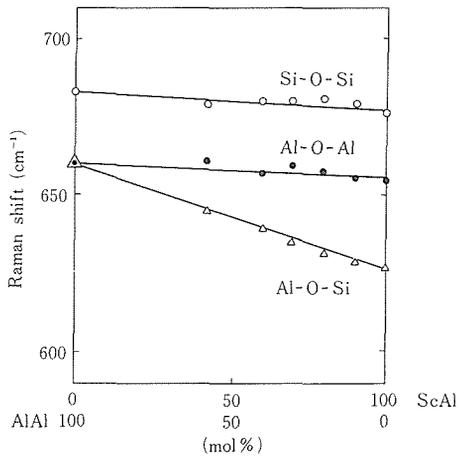


図5.24 CaScAlSiO₆-CaAl₂SiO₆系のラマンシフトの組成依存性。

縮振動であるとした。大橋と関田⁹⁾はCaSc(AlSi)^{IV}O₆-CaTi(Al₂)^{IV}O₆系のラマンスペクトルが組成によってシステマティックに変化することを見出した。即ち、Alを増すにつれて680cm⁻¹付近のピークは減少し、一方650cm⁻¹付近の肩は著しく増大していく。また620cm⁻¹のピークは減少していく。従って、これ等のピークは680cm⁻¹付近のピークがSi-O-Si, 650cm⁻¹がAl-O-Al, 620cm⁻¹がAl-O-Siの伸縮振動に対応することが判する。図5.22, 5.23に, ScAl(100)およびAlAl(100)のラマンスペクトルを分解した結果を示す。測定した全試料の分解結果を表5.4に示した。

図5.24は、分解したラマンバンドのピークシフトを示す。図からAl-O-Al及びAl-O-Siのバ

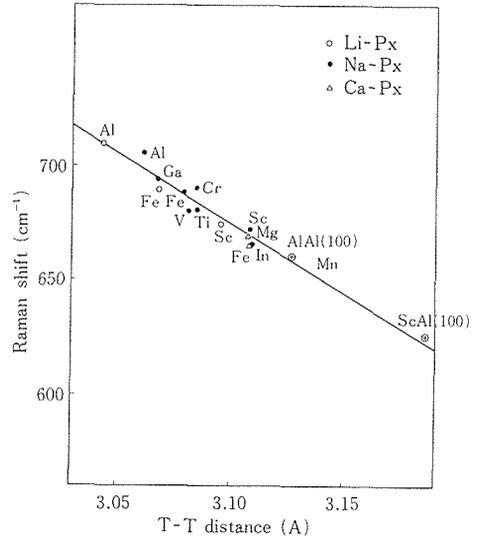


図5.25 AB₃Si₂O₆パイロキシンのT-T距離とラマンシフトとの相関(文献10)。AlAl(100)及びScAl(100)の2重丸はそれぞれのラマンシフトとT-T距離。

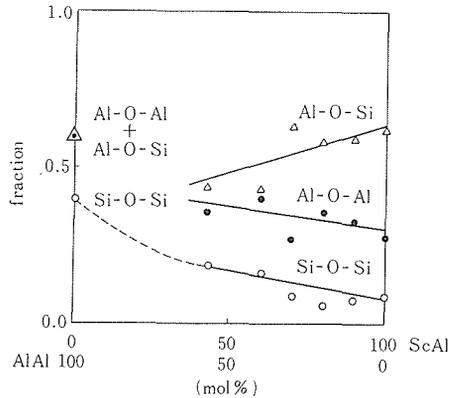


図5.26 CaScAlSiO₆-CaAl₂SiO₆系の積分強度の組成依存性。

ンドはScAl(100)からAlAl(100)に近づくにつれて一つのバンドになっていくが、Si-O-Siのピークはほぼ不変であることが判る。この結果からAlAl(100)の620cm⁻¹と680cm⁻¹のピークはそれぞれ (Al-O-Al + Al-O-Si) とSi-O-Siの伸縮振動とアサインできる

AB₃Si₂O₆タイプのパイロキシンのSi-O-Siの連鎖が無限につながっているが、そのラマンスペクトルでは、Si-O-Si伸縮振動のラマンシフトとSi-Si距離の間に図5.25に示したような

表5.4 Deconvolution of the Raman bands between 550cm⁻¹ and 750cm⁻¹ in the system CaScAlSiO₆(ScAl)-CaAl₂SiO₆(AlAl)

ScAl/AlAl (mol %)		Al-O-Si	Al-O-Al	Si-O-Si
100/0	I	8.85	2.31	1.85
	ν	626.2	652.4	676.1
	$\Delta\nu$	22.07	38.64	16.73
	area	307.0 (0.62)	140.4 (0.28)	48.5 (0.098)
90/10	I	8.95	2.65	1.50
	ν	628.2	655.5	678.9
	$\Delta\nu$	22.67	42.53	18.33
	area	318.6 (0.59)	177.3 (0.33)	43.1 (0.080)
80/20	I	8.63	2.88	1.20
	ν	631.0	657.7	680.9
	$\Delta\nu$	23.88	44.18	17.55
	area	323.9 (0.58)	199.6 (0.36)	33.0 (0.059)
70/30	I	4.96	1.44	0.73
	ν	634.6	659.4	679.3
	$\Delta\nu$	25.76	37.10	26.62
	area	200.6 (0.63)	84.0 (0.27)	30.4 (0.097)
60/40	I	12.00	7.20	2.80
	ν	639.0	657.0	680.0
	$\Delta\nu$	27.74	42.07	45.76
	area	522.9 (0.43)	475.6 (0.40)	198.6 (0.17)
42.5/57.5	I	6.30	3.50	2.13
	ν	644.0	661.0	679.0
	$\Delta\nu$	25.67	37.8	33.04
	area	254.0 (0.44)	207.4 (0.36)	110.6 (0.19)
0/100	I		17.61	10.20
	ν		660.5	683.7
	$\Delta\nu$		31.25	35.25
	area		864.8 (0.60)	564.9 (0.40)

Note: I, denotes intensity; ν , central wavenumber (cm⁻¹); $\Delta\nu$, full width at half maximum (cm⁻¹); area, the integrated area under Lorentzian line shape calculated from spectral parameters; parentheses enclose areal fraction

相関があることが判っている。¹⁰⁾ ScAl(100)のT-T (ここでT=Al又はSi) 距離は3.186Å,²⁾ AlAl(100)では3.125Å¹⁾であるが、このT-T距離は、Al-Al, Al-Si, およびSi-Siの平均値と解釈すべきであり、それぞれの距離はX線による構造解析では判らない。図5.24から判るように、T-O-T鎖のうちでAl-O-Siが最もラマンシ

フトが小さく、又組成にリニアに依存している。図5.25にはScAl(100), AlAl(100)中のAl-O-Siラマンシフトを二重丸で示した。図から判るように、ABSi₂O₆パイロキシンの相関直線によく合っている。従って、ScAl(100)及びAlAl(100)中のAl-O-Siは少なくとも可成長い連鎖をなしている (Ordering) といえる。

次に図5.26にT—O—Tラマンバンドの面積比を示した。Al—O—Alの割合がSi—O—Siより大きいのは、散乱能のちがいによるものであろう。Si—O—Siの実測強度は、このScAl—AlAl系の方が $ABSi_2O_6$ 型より約1桁小さい。従ってScAl—AlAl系でのSi—O—Si連鎖の割合は図5.26に現われているよりも1桁相対的に少なく、T—O—Tのうちおよそ5%以下であると考えられる。これ等のことから、Al—O—Siのボンドの存在量はラマンスペクトルの積分強度に現われた以上に多いものと考えられる。また図5.26からは、Al—O—Siの存在量は、AlAl(100)が増すにつれ減少する傾向がみられる。このことはAlAl(100)の方がScAl(100)よりもオーダリングの程度が低いことを意味している。

以上のように、ラマンスペクトルから、T—O—Tボンドの連鎖の状態を知ることができ、CaScAlSiO₆—CaAl₂SiO₆系のパイロキシンではAl—O—Siが比較的長い、すなわちオーダリングが起きていることが判った。

最後に試料提供いただいた大橋晴夫主任研究官並びに北海道大学理学部寺田正一氏に謝辞を呈します。

参考文献

- 1) F.P. Okamura, S. Ghose, and H. Ohashi, *Am. Mineral.* **59**, 549 (1974).
- 2) H. Ohashi and N. Iyi, *J. Jpn. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.* **73**, 267 (1978).
- 3) B.J. Wood, *Am. Mineral.* **61**, 599 (1976).
- 4) R.C. Newton, T.V. Charlu, and O.J. Kleppa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 369 (1977).
- 5) B.J. Wood, *Am. J. Sci.* **279**, 854 (1979).
- 6) H. Ohashi and M. Sekita, *J. Jpn. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.* **78**, 239 (1983).
- 7) H. Ohashi, *Loc. cit.* **73**, 191 (1978).
- 8) J. Etchepare, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 1339 (1970).
- 9) S.K. Sharma, B. Simons, and H.S. Yoder, *Am. Mineral.* **68**, 1113 (1983).
- 10) H. Ohashi and M. Sekita, *J. Jpn. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.* **77**, 455 (1982).

6. 残された課題と将来の展望

酸化ニッケル (NiO) をはじめとする鉄属遷移金属酸化物の化学結合状態の解明をめざして、7人の研究者を中心として5年間研究が進められた。得られた結果は、対象とする物質の複雑さ、困難さを考慮に入れるならば、当初の予測をはるかに越える大きな成果が得られたのではなかろうかと考えている。それは主として光電子分光法による実験とその解釈とによってなされたと言っても過言ではないであろう。光電子分光法により得られた結果に対する新しい解釈 (クラスター・モデル) に基づき、NiOをはじめとする鉄属遷移金属化合物の電子状態に対する本質的に新しい解釈法が提供された。これは、N.F. Mottにより提出された解釈の発展とも、ある意味では言えるが、むしろ新しいモデルと言ったほうが妥当であろう。当然のことながら、その後、世の中にあらわれた銅酸化物高温超伝導体をはじめとする他の化合物にも、このクラスター・モデルは適用可能である。NiOのintrinsicな性質に対する解釈はこれで一応のメドがついたと考えるならば、次の問題は、extrinsicな問題であろうと思われる。

次に陽電子消滅法による無機化合物の化学結合状態及び陽イオン欠陥構造の解析について記す。

二次元角度相関法の装置が軌道にのりはじめ、検出系も大幅に改良され測定時間も短縮化された。将来の問題としては、より複雑な結晶構造を持つ化合物の解析手法の開発などのソフト・ウェアの問題であろう。もちろん、陽電子線の単色化・高輝度化及び高強度化などの技術開発の重要性はあえて指摘するまでもなく重要な問題であり、残された課題として記すべきことであろう。

第三番目に希土類元素酸化物とNiO, CoO, FeOなどの鉄属遷移金属酸化物との間の化学反応を通して、個々のこれらの遷移金属酸化物の個性を知を試みたことについて記す。

こういう種類の研究は、広大な海にこぎ出す小船のようなもので、十分に体系的な方針をもって研究をすすめないと、途中で沈没する可能性が大であり、無に終わってしまうおそれが多分にある。

今回は、 R_2O_3 - M_2O_3 - $M'O$ 系の膨大な文献と我々のデータをもとにして、この系内の $(RMO_3)_n$ ($M'O$) $_m$ 型化合物の結晶構造の分類を試みたが、本文で記述した四つの構造で全ての可能性をおおいつくしてしまうのか、未知の他の型の構造が存在するのか現在の段階では結論は得られていない。スピネル、 $YbFe_2O_4$, $CaFe_2O_4$, K_2NiF_4 などの AB_2X_4 型構造をもつ化合物の分類の再体系化を試みる段階にきているのかもしれない。遷移金属は、これらの化合物の構造の骨組みを形成しており、構造決定要因として大きな役割をしていることは自明である。おわりに、三角格子をもつ $YbFe_2O_4$ 型構造内に存在する鉄属遷移金属元素イオンの挙動を磁性研究の立場から研究した結果を中心に報告したが、本質的なメカニズム解明の段階にはまだたちいたっていないと言える。基本的なデータ収集と共に大胆な仮説の導入が必要なのかもしれない。

酸化ニッケル研究グループが存在していた時期に、上述したようにヨーロッパで銅を含む高温超伝導体が発見された。まさに絶縁体から超伝導体に至るまで、多様な性質を示す遷移金属化合物の一端をかいまみた思いがする。現存するデータを内挿して、その性質を予測すること、また外挿して、性質を予想することの困難さを我々は体験させられたとも言える。我々の酸化ニッケル研究は、鉄属遷移金属酸化物を管見したにすぎないことは言うまでもない。単純なNaCl型に属する構造内におかれた遷移金属のもつ性質が、より複雑な構造内におかれた場合に、どのように系統的に変化して行くか？出来る限り第一原理から解明して行くことの重要性を我々は指摘したいと考える。

7. 研 究 成 果

7.1 発 表 論 文

- A. Fujimori, F. Minami and S. Sugano
Multielectron satellites and spin polarization in photoemission from Ni compounds
Phys. Rev. B 29, 5225 (1984).
- A. Fujimori, and F. Minami
Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds
Phys. Rev. B 30, 957 (1984).
- A. Fujimori
Comments on "Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in CeO_2 "
Phys. Rev. Lett 52, 2518 (1984).
- K. Oishi, Y. Kumashiro, A. Fujimori and S. Usami
Irradiation of atomic hydrogen on TiC surfaces
J. Nucl. Mater. 128-129, 934 (1984).
- A. Fujimori, J.H. Weaver and A. Franciosi
Core-hole screening and plasmon satellites in Ca
Phys. Rev. B 31, 3549 (1985).
- A. Fujimori and J.H. Weaver
Valence fluctuation and electron spectroscopies in CeN: 4f-ligand versus 4f-conduction band hybridization
Phys. Rev. B 31, 6345 (1985).
- A. Fujimori, M. Grioni, J.J. Joyce and J.H. Weaver
4f photoemission from Ce clusters and disordered products at Ce/Si and Ce/GaAs interfaces
Phys. Rev. B 31, 8291 (1985).
- S. Sato, T. Miyahara, T. Koide, T. Shidara, H. Kato, T. Komatsubara, Y. Onuki, K. Naito, H. Fukutani, M. Niwano, A. Fujimori, M. Yanagihara, S. Suzuki, and T. Ishii
Reflectance spectra of $Ce_xLa_{1-x}Al_2$ in the VUV region
J. Magn. Magn. Mater. 52, 190 (1985).
- A. Fujimori and J.H. Weaver
4f-5d hybridization and the $\alpha-\gamma$ phase transition in cerium
Phys. Rev. B 32, 3422 (1985).
- J.H. Weaver, D.T. Peterson, R.A. Butera, and A. Fujimori
Electronic interactions in metal-hydrogen solid solutions: ScH_x , YH_x , and $V_{0.75}Nb_{0.25}H_x$
Phys. Rev. B 32, 3562 (1985).
- 藤森淳
混成 f 電子系ワークショップ
固体物理 20, 823 (1985).
- 藤森淳
価数揺動状態の光電子分光
フォトン・ファクトリー・ニュース 1, 18 (1985).
- A. Fujimori, M. Grioni, and J.H. Weaver
Rare-earth/semiconductor interfacial reactions: thermodynamic aspects
Phys. Rev. B 33, 726 (1986).
- A. Fujimori, M. Sekita, and H. Wada
Photoemission and Auger-electron spectroscopic study of the Chevrel-phase compound $Fe_xMo_6S_8$
Phys. Rev. B 33, 6652 (1986).
- T. Koide, S. Sato, T. Shidara, M. Niwano, M. Yanagihara, A. Yamada, A. Fujimori, A. Mikuni, H. Kato, and T. Miyahara
Investigation of carbon contamination of synchrotron radiation mirrors
Nucl. Instrum. Methods A 246, 215 (1986).
- A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi and S. Suga
Photoemission satellites and electronic structure of Fe_2O_3

- Phys. Rev. B 34, 7318 (1986).
- L. Ley, M. Taniguchi, J. Ghijsen, R.L. Johnson and A. Fujimori
Manganese derived partial density of states in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$
Phys. Rev. B 35, 2839 (1987).
- M. Taniguchi, A. Fujimori, M. Fujisawa, T. Mori, I. Souma, and Y. Oka
Mn 3d partial density of states and p-d hybridization in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Y}$ (Y=S, Se, and Te)
Solid State Commun. 62, 431 (1987).
- A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, and B. Okai
Spectroscopic evidence for strongly correlated electronic states in La-Sr-Cu and Y-Ba-Cu oxides
Phys. Rev. B 35, 8814 (1987).
- A. Fujimori, H. Shimizu and H. Yasuoka
Photoemission study of valence fluctuation in YbCu_2
Phys. Rev. B 35, 8945 (1987).
- 藤森淳
高輝度放射光を用いた固体の光電子分光
KEK Report 86-10 (高エネルギー物理学研究所), 16 (1987).
- S. Usami, T. Yaguchi, Y. Kumashiro, and A. Fujimori
LEED-AES-EELS study of V_6C_5 (100) surface
J. Vac. Sci. Technol. A 5, 985 (1987).
- A. Fujimori, M. Grioni, J.J. Joyce and J.H. Weaver
Chemical bonding in ordered Ce overlayers on Si (111)
Phys. Rev. B 36, 1075 (1987).
- A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida
Electronic structure of superconducting Cu oxides
Solid State Commun. 63, 857 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori, and K. Kato
Superconductivity of the $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ system: Which layers are doped with carriers?
Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1546 (1987).
- T. Miyahara, A. Fujimori, T. Koide, S. Sato, S. Shin, M. Ishigame, Y. Onuki and T. Komatsubara
Near-normal reflectance spectra of CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$
J. Phys. Soc. Japan, 56, 3689 (1987).
- A. Fujimori, N. Kimizuka, M. Taniguchi, and S. Suga
Electronic structure of FeO_x
Phys. Rev. B 36, 6691 (1987).
- A. Fujimori, M. Matoba, S. Anzai, K. Terakura, M. Taniguchi, and S. Suga
Localized versus itinerant behavior of d electrons in NiS: Photoemission study
J. Magn. Magn. Mater. 70, 67 (1987).
- T. Koide, M. Yanagihara, Y. Aiura, S. Sato, T. Shidara, A. Fujimori, H. Fukutani, M. Niwano, and H. Kato
Resuscitation of carbon-contaminated mirrors and gratings by oxygen-discharge cleaning. I. Efficiency recovery in the range 4-40 eV
Appl. Optics 26, 3884 (1987).
- T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai, H. Katayama-Yoshida, S. Hosoya, A. Fujimori, T. Shidara, T. Koide, T. Miyahara, M. Onoda, S. Shamoto, and M. Sato
Synchrotron-radiation photoemission study of high-Tc superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
Phys. Rev. B 36, 5686 (1987).
- T. Koide, H. Fukutani, A. Fujimori, R. Suzuki, T. Shidara, T. Takahashi, S. Hosoya, and M. Sato
Optical reflectance study of the single crystal superconductor $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$
Novel Superconductivity, eds. S.A. Wolf and V.Z. Kresin (Plenum, New York, 1987) p. 15.
- 藤森淳
光電子分光から見た高温超伝導
パリティ 3, No. 1, 54 (1988).

藤森淳

高温超電導メカニズム解明と展望

NSMF News (未踏科学技術協会), 1号,
16 (1988).

T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, Y. Takakuwa, S. Hosoya, A. Fujimori, T. Miyahara, T. Koide, T. Shidara, M. Sato, S. Shamoto, and M. Onoda

Photoelectron spectroscopy of $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ln=Y and Sm)

Physica 148 B, 476 (1988).

藤森淳

光電子分光による酸化物高温超伝導体の電子構造

表面科学 9, 131 (1988).

S.-J. Oh, S. Suga, A. Kakizaki, M. Taniguchi, T. Ishii, J.-S. Kang, J.W. Allen, O. Gunnarsson, N. Christensen, A. Fujimori, T. Miyahara, H. Kato, T. Suzuki, T. Kasuya, K. Schönhammer, M.S. Torikachvili, and M.B. Maple

Observation of the Kondo peak in YbAl_3

Phys. Rev. B 37, 2861 (1988).

藤森淳

光電子分光法による電子構造

酸化物超伝導材料の化学 (講談社サイエンスティフィック, 1988年) p. 223

A. Fujimori, K. Terakura, M. Taniguchi, S. Ogawa, S. Suga, M. Matoba and S. Anzai

Electron correlation and magnetism in NiS: Implications of photoemission spectra

Phys. Rev. B 37, 3109 (1988).

E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori, and K. Kato

Effect of oxygen deficiency on Tc of oxide superconductor $\text{La}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_y$

Jpn. J. Appl. Phys. 27, L223 (1988).

T. Takahashi, F. Maeda, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, A. Fujimori, S. Hosoya, S. Shamoto, and M. Sato

Photoemission study of single-crystalline $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$

Phys. Rev. B 37, 9788 (1988).

A. Fujimori, Y. Onuki, T. Komatsubara and S.

Sato

Screening of La core holes in LaAl_2

Phys. Rev. B 37, 10357 (1988).

A. Fujimori, S. Suga, H. Negishi and M. Inoue
X-ray photoemission and Auger-electron spectroscopic study on the electronic structure of intercalation compounds M_xTiS_2 (M=Mn, Fe, Co, and Ni)

Phys. Rev. B 38, 3676 (1988).

M. Niwano, S. Sato, T. Koide, T. Shidara, A. Fujimori, H. Fukutani, S. Shin, and M. Ishigame

Optical Properties of CeO_2 in the photon energy region of 2.5–40eV

J. Phys. Soc. Jpn. 57, 1489 (1988).

藤森淳

VUV, 軟X線領域における磁性体の円二色性

KEK Report 87-30 (高エネルギー物理学研究所), 93 (1988).

藤森淳

バンドか局在か?…磁性化合物の電子状態

パリテイ 3, No. 6, 16 (1988).

A. Fujimori, T. Miyahara, T. Koide, T. Shidara, H. Kato, H. Fukutani, and S. Sato

4f-derived photoemission and 4f-ligand hybridization in light rare-earth halides

Phys. Rev. B 38, 7789 (1988).

藤森淳

高温超伝導体の高エネルギー分光

放射光 1, 73 (1988).

S. Ogawa, A. Fujimori, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, T. Shimizu, H. Yasuoka, and K. Yoshimura

Surface valence transition of $\text{Yb}_x\text{In}_{1-x}\text{Cu}_2$
Solid State Commun. 67, 1093 (1988).

A. Fujimori, K. Kawakami, and N. Tsuda

Electron correlation in low-carrier-density metals: Photoemission study of the hole-doped Mott Insulator $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$

Phys. Rev. B 38, 7889 (1988).

M. Kasaya, A. Okabe, T. Takahashi, T. Satoh, T. Kasuya and A. Fujimori

Anisotropy and dense Kondo effect in CeRh_3B_2

- J. Magn. Magn. Mater. 76/77, 347 (1988).
- A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe, and Y. Katayama-Yoshida
Photoemission study of $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$,
Phys. Rev. B 39, 2255 (1989).
- T. Akahane, K.R. Hoffmann, T. Chiba, and S. Berko, "Fermi Surface and conduction electrons of $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$ by two-dimensional angular Correlation of positron annihilation radiation"
Solid State Commun. 54, 823 (1985).
- T.B. Chang, J.K. Deng, T. Akahane, T. Chiba, M. Kakimoto, and T. Hyodo: 'Kinetic energy of positronium emitted from SiO_2 (silica aerogel) surface' Positron Annihilation, ed. P.C. Jain, R.M. Singru, K.P. Gopinathan (World Scientific, Singapore, 1985).
- M. Kakimoto, T. Hyodo, T. Chiba, T. Akahane, and T.B. Chang:
'Observation of triplet-singlet conversion of Positronium via inelastic scattering by oxygen', J. Phys. B 20, L107 (1987).
- K. Maeda, S. Kobayashi, S. Takeuchi, K. Osamura, and T. Chiba,
'Absence of dilatational defects in deformed $\text{Cu}_{57}\text{Zn}_{43}$ amorphous alloy', Phys. Stat. Sol. a 83, 219 (1984).
- 三角智久, 山崎鉄夫, 鈴木良一, 千脇光國, 冨増多喜夫, 千葉利信, 赤羽隆史, 塩谷亘弘, 谷川庄一郎: 「電子技術総合研究所低速陽電子研究施設の概要」放射線 15, 78 (1988).
- T. Akahane, and T. Chiba: 'The status of Japanese work on slow beams' *
- T. Akahane, T. Chiba, N. Shiotani, S. Tanigawa, T. Mikado, R. Suzuki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, and T. Tomimasu:
'Stretching of slow positron pulses generated with an electron LINAC' *
- T. Chiba, and T. Akahane: 'LCAO calculations of momentum densities in some semiconductors', *
- M. Kakimoto, T. Hyodo, T. Chiba, T. Akahane, and T.B. Chang:
'Ortho-para conversion of positronium in oxygen studied by the angular correlation method', *
- T. Chiba, and T. Akahane, 'Evidence for [4:1] defect clustering in CoO revealed by 2D-ACAR measurements', *
- T. Hyodo, M. Kakimoto, T.B. Chang, J. Deng, T. Akahane, T. Chiba, B.T.A. McKee, and A. T. Stewart: 'Relaxation of momentum distribution of free positronium atoms interacting with silica fine particles', *
- *: Positron Annihilation, ed. L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers (World Scientific, Singapore, 1989).
- N. Kimizuka and E. Takayama
The phase relations in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-BO}$ systems at elevated Temperatures [A: Fe or Ga, B: Cu or Co]
J. Solid State Chem. 53, 217 (1984).
- 君塚 昇
無機固体酸化物の物質設計=フェライトの場合=
未踏加工技術, 176号, 6月, 2, (1984).
- M. Tanaka, N. Kimizuka and K. Siratori
Mössbauer Study of RFe_2O_4
J. Phys. Soc. Japan, 53, 760 (1984).
- S. Funahashi, J. Akimitsu, K. Siratori, N. Kimizuka, M. Tanaka and H. Fujishita
Two dimensional spin correlation in YFe_2O_4
J. Phys. Soc. Japan, 53, 2688 (1984).
- 君塚 昇, 白鳥紀一
層状構造をもつ YbFe_2O_4 型化合物について
日本結晶学会誌 26, 334 (1984).
- N. Kimizuka and T. Mohri
Spinel-, YbFe_2O_4 - and $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ -types of structures for compounds in the In_2O_3 - and $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-BO}$ Systems [A: Fe, Ga or Al, B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu or Zn] at temperatures over 1000°C
J. Solid State Chem. 60, 382 (1985).
- T. Sugihara, K. Siratori, N. Kimizuka, J. Iida, H. Hiroyoshi and Y. Nakagawa
Magnetic properties of $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$

- J. Phys. Soc. Japan, 54, 1139 (1985).
- M. Tanaka, K. Siratori and N. Kimizuka
Mössbauer study of Magnetic ordering in a triangular spin system: $RFeMO_4$
J. Phys. Soc. Japan 53, 4113 (1984).
- G. Blasse, G.J. Dirken, N. Kimizuka and T. Mohri
The nature of luminescence of compounds with $YbFe_2O_4$ structure
Mat. Res. Bull. 21, 1057 (1986).
- J. Iida, Y. Nakagawa, and N. Kimizuka
Field Heating effect, anomalous thermomagnetic curves observed in hexagonal $LuFe_2O_4$
J. Phys. Soc. Japan, 55, 1434 (1986).
- Y. Sakai, N. Kimizuka, T. Mohri and N. Tsuda
Electric and magnetic properties of $InFeCoO_4$
J. Phys. Soc. Japan, 55, 1402 (1986).
- N. Kimizuka, T. Mohri, Y. Matsui and K. Siratori
Homologous compounds, $InFeO_3(ZnO)_m$ ($m=1\sim 9$)
J. Solid State Chem. 74, 98 (1988).
- J. Iida, Y. Nakagawa, S. Takekawa and N. Kimizuka
High field magnetization of single crystal $LuFe_2O_4$
J. Phys. Soc. Japan, 56, 3746 (1987).
- N. Kimizuka and T. Mohri
Structural classification of $RAO_3(MO)_n$ compounds [R: Sc, In, Y or lanthanides, A: Fe (III), Ga, Cr or Al, M: divalent cation elements, $n=1\sim 11$]
J. Solid State Chem. 78, 98 (1989).
- N. Kimizuka, T. Mohri and M. Nakamura
Compounds having $InFeO_3(ZnO)_m$ types of structures (m =integer)
J. Solid State Chem. 81, 70 (1989).
- F. Minami and K. Era, "Lifetimes of bound excitons in CdSe", Solid State Commun. 53, 187 (1985).
- F. Minami and K. Era, "Cavity detuning effects in Synchronously mode-locked CW dye laser", Opt. Commun. 56, 46 (1985).
- M. Sekita, A. Fujimori, A. Makishima, T. Shimohira, and H. Ohashi, "X-ray photoemission spectroscopy of a Ce doped Lanthanum Aluminate glass", J. Non-Cryst. Solids 76, 399 (1985).
- M. Sekita, Y. Miyazawa, and S. Kimura, "Stimulated emission cross section of Cr-doped GdScGa garnet", J. Appl. Phys. 58, 3658 (1985).
- M. Sekita, H. Ohashi, and S. Terada, "Raman Spectroscopic study of Clinopyroxenes in the System $CaScAlSiO_6$ - $CaScAl_2SiO_6$ ". Phys. Chem. Minerals, 15, 319 (1988).

7・2 特許出願

	期日及び番号	発 明 の 名 称	発 明 者
申 請	昭和62年4月14日 62-091359	$InAlZn_5O_8$ で示される六方晶系の層状構造を有する化合物及びその製造法。関連する特許, 100件	君塚 昇 毛利尚彦
登 録	昭和61年4月28日 特許番号: 1312735号	$LuFeCoO_4$ で示される六方晶系の層状構造を有する化合物及びその製造法。関連する特許, 40件	君塚 昇 高山英治

7・3 試料提供

提 供 年 月	提 供 者 名	試 料 提 供 先	試 料 名	
			物 質 名	形 状
60.8.17	君塚 昇	東京理科大学	$InFe^{3+}Co^{2+}O_4$	焼結体
61.2.3	君塚 昇	オランダ, ユトレヒト大学	$InGaMgO_4$ 他3点	焼結体

M. Sekita, Y. Miyazawa, T. Akahane, and T. Chiba "Optical studies of Ce-Doped Gd_2SiO_5 single crystals", J. Appl. Phys. 66, 373 (1989). Certificate awarded to Noboru Kimizuka in recognition of significant contribution to the Powder Diffraction File, No. of Patterns 14, Set 38.

7.4 受賞・表彰

International Centre for Diffraction Data

発行日 平成元年11月28日

無機材質研究所研究報告書第60号

酸化ニッケルに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地
電話 0298-51-3351
