

氏 名	まる やま たか ひろ 丸 山 隆 浩
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第1492号
学位授与の日付	平成 5 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Fe(110) 清浄表面および水素吸着面の角度分解光電子分光

論文調査委員 (主査) 教授 西嶋光昭 教授 小菅皓二 教授 齋藤軍治

### 論 文 内 容 の 要 旨

電子状態の解明は、物質のもつ様々な物性の理解に不可欠である。金属の電子状態、とりわけバンド構造は固体物理学における重要な研究テーマの一つであった。中でも、典型的な遷移金属である Fe は、伝導帯中に局在性の強い 3d 準位が存在し強磁性を示すという特徴をもつことから、そのバンド構造解明のために多くの研究がなされてきた。しかし、フェルミ面の形状やフェルミ準位における状態密度など各種物性に深く関係する諸量に関しては、未だに実験結果と理論の間に不一致が存在する。この原因の一つとして、従来の研究においてほとんど考慮されてこなかったスピン軌道相互作用の効果が考えられる。しかし、実験的に Fe のバンド構造におけるスピン軌道相互作用の効果の程度を明らかにした例は、これまで皆無である。一方、触媒反応との関連から、Fe の単結晶清浄表面に単純な気体原子・分子を吸着した系の研究も著しく進展した。しかし、水素吸着面は、最も基本的な系であるにもかかわらず十分理解されているとはいえない。特に、Fe—水素間の結合状態を知る上で欠くことのできない電子状態に関する研究は無く、全く未知の分野である。

近年、シンクロトロン放射光を利用した角度分解光電子分光 (ARUPS) が登場し、金属のバルクのバンド構造、及び気体原子・分子吸着面の電子状態を直接観測することが可能となった。申請者は、この手法を用いて Fe バルクバンド構造におけるスピン軌道相互作用及び Fe(110) 水素吸着面の電子状態について詳細な研究を行った。以下にその成果を要約して述べる。

Fe(110) 清浄表面における垂直放出 ARUPS スペクトル測定から、フェルミ準位付近には約 0.2 eV, 0.4 eV, 0.5 eV の結合エネルギーをもつ 3 つの準位が存在し、これらはそれぞれ、 $\Sigma_3 \downarrow$ ,  $\Sigma_1 \downarrow$ ,  $\Sigma_1 \uparrow$  スピンバンド (矢印はスピンの向き) であると同定した。測定から得られた各準位のエネルギー・波数ベクトルの分散関係を Callaway らによる非相対論的バンド計算の結果と比較したところ、計算では  $\Sigma_3 \downarrow$  スピンバンドと  $\Sigma_1 \downarrow$  スピンバンドが  $\Gamma$  点において縮退して  $\Gamma_{25'} \downarrow$  スピン準位となっているのに対し、実験結果ではこの 2 つの準位は分裂したままであった。この分裂は結晶ポテンシャルの対称性や交換相互作用

用を考慮するのみでは説明されない。すなわち、バンド計算において取り入れられていないスピン軌道相互作用の効果によるものと考えられる。Fe のバルクのバンド構造においてスピン軌道相互作用の効果が実験で観測されたのはこれが最初である。分裂幅から求めたスピン軌道結合パラメーターの大きさは約73 meV で、Singh らの計算結果 (30 meV) と比較するとかなり大きい。

Fe(110) 面に80 K で水素を吸着させると、(2×1) および (3×1) 構造が出現する。これら2つの秩序構造に対し ARUPS 測定を行ったところ、両吸着面において Fe バルク 4s バンドの約0.5 eV 下に、水素吸着に起因する準位の存在が確測された。これは、既に他の遷移金属の水素吸着面においても観測されている、“H 1s split-off state” であると考えられる。この準位は、水素の 1s 軌道と、それと同じ対称性をもつ Fe の 4s 電子準位との間に形成された結合軌道である。一般に、遷移金属の水素吸着面において、split-off state のバンド幅 ( $E_B$ ) と最近接水素原子間距離 ( $d$ ) との間には、下地金属の種類に関係なく、タイトバインディング近似から期待される関係 ( $E_B \propto e^{-ad}$ ) が成立することが知られている。しかし、この関係と比較すると、Fe の水素吸着面におけるバンド幅は原子間距離に比べてかなり小さい。これは、Fe の水素吸着面の split-off state の分散関係が、単純なタイトバインディングモデルでは扱えないことを示している。この原因として、split-off state と Fe バルク 4s バンド間に avoided-band-crossing 機構が働いていることを提案した。特に、Fe の水素吸着面では、 $\bar{\Gamma}$  点付近で split-off state の有効質量が小さいため、この機構の影響を受けてバンド幅の減少が顕著になっていると解釈される。

### 論文審査の結果の要旨

申請論文は、従来の研究ではほとんど考慮されていなかった Fe のバルクのバンド構造におけるスピン軌道相互作用の効果について、角度分解光電子分光を中心とする実験手段を用いて、初めて実験的に明らかにしたものである。さらに、全く未解明であった Fe の水素吸着面の電子状態についても、同様の手法を用いて詳細な研究を行い、各種遷移金属の水素吸着面との比較から Fe の水素吸着面の特異性を初めて指摘したものである。

スピン軌道相互作用が Fe のバンド構造に与える影響の重要性については、バンド計算による研究から再三指摘されてきた。しかし、実験的にこれを観測することに成功した例はこれまでになかった。従って、申請者が Fe のバルクバンド構造におけるスピン軌道相互作用の効果を実験的に見出し、スピン軌道結合パラメーターの具体的な大きさについて明らかにしたことは重要な成果である。

また、Fe の水素吸着面は、触媒反応との関連から実用上非常に重要な系であるにもかかわらず、その電子状態に関しては明らかにされていなかった。従って、申請者が、水素吸着に起因する split-off state のエネルギー・波数ベクトルの分散関係について詳細な研究を行うことにより、各種遷移金属の水素吸着面との比較から split-off state のバンド幅がかなり狭く有効質量が小さいことを見出し、Fe の水素吸着面の特異性を指摘したことは重要な成果である。

参考論文4編は、近年注目を浴びている酸化物高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  及び  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の薄膜に対して、角度分解光電子分光測定を行い、その電子構造を明らかにした研究である。この分野では先駆的な研究であり、価値ある労作である。

以上要するに申請論文は Fe バルクのバンド構造及び Fe(110) 水素吸着面の電子状態について、主として角度分解電子分光を用いて詳細な研究を行い、新しい知見を得たもので、固体および表面科学の研究分野に貢献するところが少なくないものといえる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心に、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。