

## 多重散乱理論による Co-C<sub>60</sub> 薄膜の XAS 解析

北條育子<sup>1</sup>, 松本吉弘<sup>2</sup>, 丸山 喬<sup>1</sup>, 永松伸一<sup>3</sup>, 圓谷志郎<sup>2</sup>, 境 誠司<sup>2</sup>, 小西健久<sup>1</sup>, 藤川高志<sup>1</sup>

<sup>1</sup>千葉大学大学院融合科学研究科, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構, <sup>3</sup>電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター

### Multiple Scattering Approach to XAS for Co-C<sub>60</sub> Films

Ikuko HOJO<sup>1</sup>, Yoshihiro MATSUMOTO<sup>2</sup>, Takashi MARUYAMA<sup>1</sup>, Shin-ichi NAGAMATSU<sup>3</sup>,  
Shiro ENTANI<sup>2</sup>, Seiji SAKAI<sup>2</sup>, Takehisa KONISHI<sup>1</sup>, Takashi FUJIKAWA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University

<sup>2</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

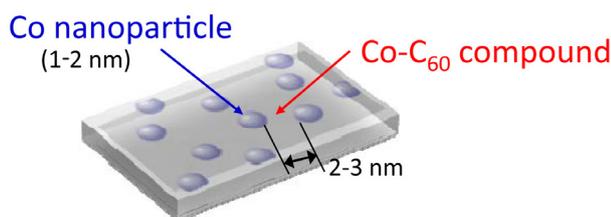
<sup>3</sup>Innovation Research Center for Fuel Cells, The University of Electro-Communications

#### 1. はじめに

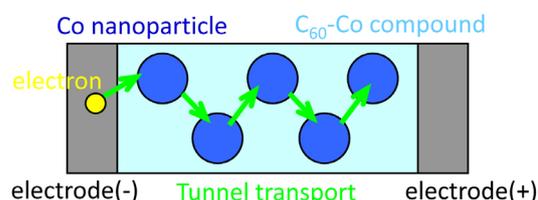
近年、電子の持つ電荷のみならず、スピンの向きを制御して輸送・識別することで革新的な電子デバイスの開発を目指す「スピントロニクス」という分野が大変注目されている。スピントロニクス研究は主に無機系材料を中心に行われてきたが、今世紀に入り、有機分子が長い時間・距離に渡ってスピン状態を保持できうること、さらに分子性電子状態を利用したスピン輸送制御などの可能性から、有機分子によるスピントロニクス、「分子スピントロニクス」への関心が高まっている。磁気抵抗効果を示す有機分子-遷移金属系に関しては幾つかの報告がされているが [1-3], 特に Co-C<sub>60</sub> 薄膜は境らによって低温で最大 90% に達する巨大トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果を示すことが明らかになっている [4]。

Co-C<sub>60</sub> 薄膜は、C<sub>60</sub> 分子と Co を超高真空下で基板に共蒸着させて作成された。Co-C<sub>60</sub> 薄膜は、Co の含有量  $x$  (Co <sub>$x$</sub> -C<sub>60</sub>) が  $x \leq 5$  の場合は Co-C<sub>60</sub> 化合物が生成し、 $x > 5$  では Co-C<sub>60</sub> 化合物中の Co 濃度が飽和に達することで、Fig. 1 に示すような Co-C<sub>60</sub> 化合物中に Co ナノ粒子が析出した状態、いわゆるグラニューラ構造をとることが分かっている [5]。また陽電子消滅分光から、Co-C<sub>60</sub> 化合物の構造は  $x$  の増加と共に Co 原子が C<sub>60</sub> 分子間を架橋していき、三次元的に成長していくと考えられている [6]。

Co-C<sub>60</sub> 薄膜では、Co-C<sub>60</sub> 化合物層で隔てられた Co ナ



**Figure 1**  
The schematic illustration of Co-C<sub>60</sub> thin films. Co nanoparticles are dispersed in Co-C<sub>60</sub> compound matrix (granular structure) [5].



**Figure 2** Schematics of TMR effect in Co-C<sub>60</sub> granular films.

ノ粒子間を電子がトンネル伝導することで電流が流れる (Fig. 2)。磁場を加えて Co ナノ粒子の磁化方向を揃えた場合、トンネル伝導が起こり易くなるため薄膜の電気抵抗は小さくなる。一方、磁化方向が揃っていない場合、トンネル伝導の確率が低くなるため薄膜の電気抵抗は大きくなる。このように Co ナノ粒子の磁化方向に依存して電気抵抗が変化することで TMR 効果が生じる。グラニューラ薄膜の TMR 効果の大きさ (磁気抵抗率, MR) は, Julliere や Inoue らの理論モデルから  $MR = m^2 P^2 / (1 + m^2 P^2)$ ,  $m = M / M_{\text{sat}}$  の式で表わされる [7-8]。  $m$  は飽和磁化 ( $M_{\text{tot}}$ ) に対して系の磁化 ( $M$ ) がどの程度の割合で揃っているかの度合い、  $P$  は伝導電子のスピン偏極率を示す。Co-C<sub>60</sub> 薄膜で観測された MR の値は、Co ナノ粒子のスピン偏極率 ( $P = \sim 40\%$ ) から予想される値 ( $MR = \sim 14\%$ ) よりも著しく大きく、特異なスピン輸送現象が生じていることが推察された。松本らは  $x$  の異なる Co <sub>$x$</sub> -C<sub>60</sub> 薄膜に対して X 線吸収分光 (XAS) 測定を行い、電子・スピン状態に関して解析を行った [9]。Co  $L_{2,3}$ -edge X 線磁気円二色性 (XMCD) の解析から、Co-C<sub>60</sub> 化合物由来のシグナルが Co bulk のものとはピーク形状やエネルギー位置が明らかに異なっており、Co-C<sub>60</sub> 化合物に局在する Co 3d スピンの存在を示した。さらに同局在スピンの働きによって、薄膜中を流れる電子のスピン偏極率が增大することが巨大 TMR 効果の原因であると示唆している。

以上を踏まえると、Co-C<sub>60</sub> 薄膜の巨大 TMR 効果のメカニズムを理解するためには、特に Co-C<sub>60</sub> 化合物に関する

幾何構造・磁気構造の情報が不可欠であり、その手法として X 線吸収端構造 (XANES) や XMCD が有効であると考えられる。本研究では、Co  $K/L_{2,3}$ -edge XANES および Co  $L_{2,3}$ -edge XMCD の理論計算による解析から Co-C<sub>60</sub> 化合物の構造に関して議論を行う。

## 2. 実験

XAS 測定は KEK-PF の BL-7A, 及び, UVSOR- II の BL-4B にて日本原子力機構の境らによって行われた。Co  $L_{2,3}$ -edge の XANES 測定では全電子収量法, Co  $K$ -edge の XANES 測定では蛍光法がそれぞれ用いられている。Co  $L_{2,3}$ -edge XMCD 測定は, 温度 6 K, 外部磁場 0~50 kOe の条件下で行われた。試料には Co 含有量が  $x=1\sim 15$  の範囲の Co<sub>x</sub>-C<sub>60</sub> 薄膜を使用している。以下, Co-C<sub>60</sub> 化合物についての理論解析を議論する上で, Co<sub>1.5</sub>-C<sub>60</sub> ( $L_{2,3}$ -edge) および Co<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> ( $K$ -edge) の試料を低 Co 濃度 Co-C<sub>60</sub> 化合物, Co<sub>4.3</sub>-C<sub>60</sub> ( $L_{2,3}$ -edge) および Co<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> ( $K$ -edge) の試料を高 Co 濃度 Co-C<sub>60</sub> 化合物として扱っていく。

## 3. 理論

解析は藤川らによる相対論的多重散乱理論 [10] を用いて行った。多重散乱理論では吸収原子の電子状態に依存するほかに, 周囲の原子による散乱効果を考慮することでモデルの幾何構造についても議論することが出来る。そのため, 特定原子周囲の局所構造の推定やサイトが特定出来る部位をもつ分子の構造の決定などに適した手法である。X 線吸収強度は完全相対論的な Dirac Green 関数  $G_D$  の非相対論 Green 関数による展開を用いて次式で与えられる。

$$I_{m_p}(\omega) = -2\text{Im}\langle c | \Delta_{m_p}^* G_D \Delta_{m_p} | c \rangle = T_{11}(\omega) + T_{12}(\omega) + T_{21}(\omega) + U_{11}(\omega) + \dots$$

ここでコア関数  $|c\rangle$  は始状態の内殻軌道を表し, 大きい成分  $|\varphi_c\rangle$  と小さい成分  $|\chi_c\rangle$  から構成される 4 元スピノールである。 $|\chi_c\rangle$  は  $|\varphi_c\rangle / c$  のオーダーである。また  $\Delta_{m_p}$  は電子光子相互作用演算子であり,  $m_p (= \pm)$  は X 線の左右円偏光を表す。 $T_{11}$  は  $|\varphi_c\rangle$  から成り, 相対論補正演算子  $Q = \frac{\sigma \cdot p}{2c}$  を含まないため,  $L_{2,3}$ -edge XMCD では  $T_{11}$  が主要な項であり, 光電子に対する相対論効果は無視できる。すると XMCD 強度は次式で表わされる。

$$\Delta T_{11} = -2\text{Im}\left[\langle \varphi_c | \Delta_+^* g \Delta_+ | \varphi_c \rangle - \langle \varphi_c | \Delta_-^* g \Delta_- | \varphi_c \rangle\right]$$

ここで  $g$  は一電子 Green 関数を表す。

以上の理論を用いて各 XAS 計算を行った。本研究では, XANES は左右円偏光の各強度の平均の値を採用した。またポテンシャル計算時に必要な電子状態は, XAFS 理論計算ソフト FEFF8[11] による計算結果の値を参考にした。

## 4. 結果, 考察

### 4-1. 低 Co 濃度 Co-C<sub>60</sub> 化合物

Co-C<sub>60</sub> 化合物の構造に関しては幾つかの報告がされている。Avramov らは Gaussian 03[12] を用いた密度汎関数計

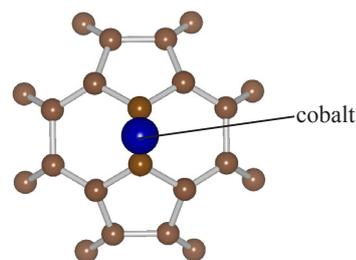


Figure 3  
Preferable coordination of Co atom in Co-C<sub>60</sub> compounds.

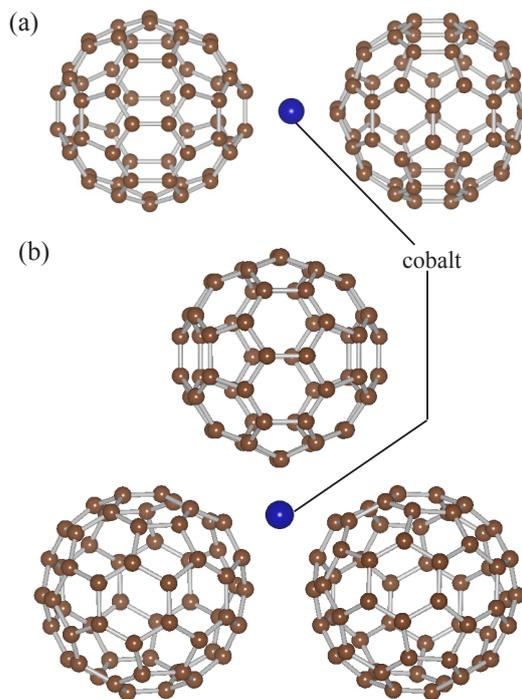
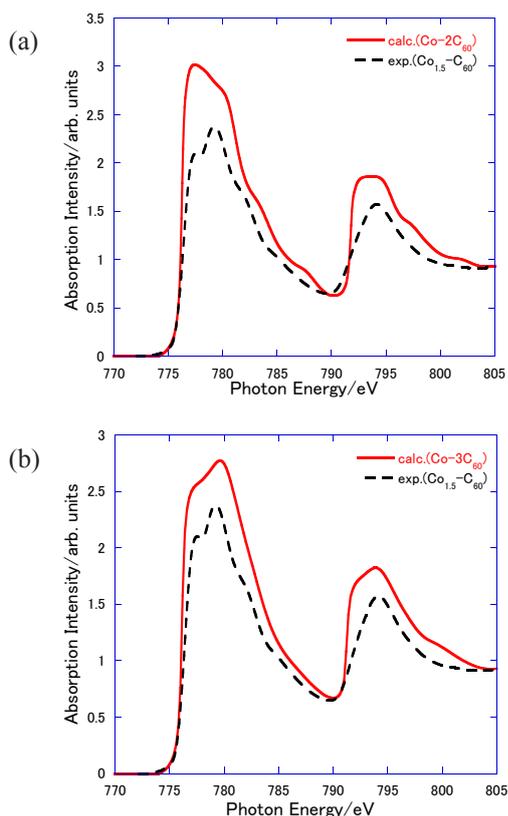


Figure 4  
Structural models of Co-C<sub>60</sub> compounds. (a) Co-2C<sub>60</sub> model, (b) Co-3C<sub>60</sub> model.

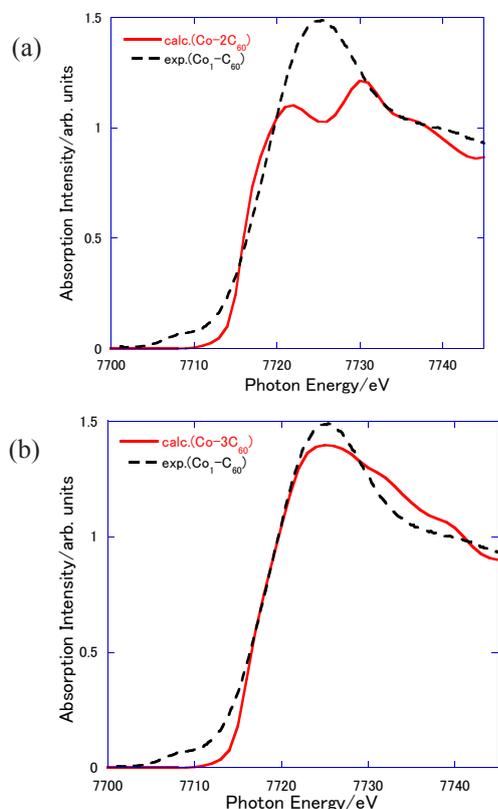
算によって, 考えうる Co-C<sub>60</sub> 化合物のモデルのエネルギー計算を行っている [13]。その結果, Co の結合位置が C<sub>60</sub> の六員環 - 六員環の結合上にある構造が安定であることが示唆されている (Fig. 3)。この結果は Javan らの第一原理計算の結果とも一致している [14]。

以上を踏まえた Co-C<sub>60</sub> 化合物として考えられるモデル (Co-2C<sub>60</sub> モデルおよび Co-3C<sub>60</sub> モデル) を Fig. 4 に示す。これら 2 つのモデルのうち, どちらがより適した構造であるかを理論解析と XANES スペクトル解析を比較することで検討した。

Fig. 5 に 2 つのモデルに対する Co  $L_{2,3}$ -edge XANES の計算結果と実験結果 (Co<sub>1.5</sub>-C<sub>60</sub>) を示す。いずれのモデルとも計算スペクトル (実線) が実験 (破線) の形状をよく再現しているが, 特に  $L_{2,3}$ -edge のメインピークに注目すると, Co-3C<sub>60</sub> モデルが Co-2C<sub>60</sub> モデルに比べてメインピークの強度比がよく一致していることが分かる。同様に Co  $K$ -edge XANES の計算結果と実験結果 (Co<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>) を Fig. 6 に示す。実験結果との比較から, 明らかに Co-3C<sub>60</sub> モデ



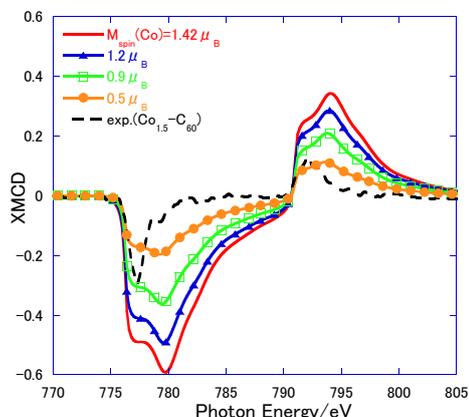
**Figure 5**  
 Calculated and experimental Co  $L_{2,3}$ -edge XANES spectra. Broken line : experimental spectra of  $\text{Co}_{1.5}\text{-C}_{60}$ . Solid line : calculated spectra for (a)  $\text{Co-2C}_{60}$  model and (b)  $\text{Co-3C}_{60}$  model.



**Figure 6**  
 Calculated and experimental Co  $K$ -edge XANES spectra. Broken line : experimental spectra of  $\text{Co}_1\text{-C}_{60}$ . Solid line : calculated spectra for (a)  $\text{Co-2C}_{60}$  model and (b)  $\text{Co-3C}_{60}$  model.

**Table 1** The magnetic moment of each calculated model.

原子	磁気モーメント ( $\mu_B$ )			
Co	1.42 (Gaussian 03)	1.2	0.9	0.5
最近接 C	-0.07			
その他の C	0.00			



**Figure 7**  
 Calculated and experimental Co  $L_{2,3}$ -edge XMCD spectra. Broken line : experimental spectra of  $\text{Co}_{1.5}\text{-C}_{60}$ . Solid line : calculated spectra for  $\text{Co-3C}_{60}$  model.

ルの方が  $\text{Co-2C}_{60}$  モデルよりもスペクトル形状をよく再現していることが見て取れる。以上の結果から判断すると、 $\text{Co-C}_{60}$  化合物の構造については  $\text{Co-3C}_{60}$  モデルが有力であると考えられる。

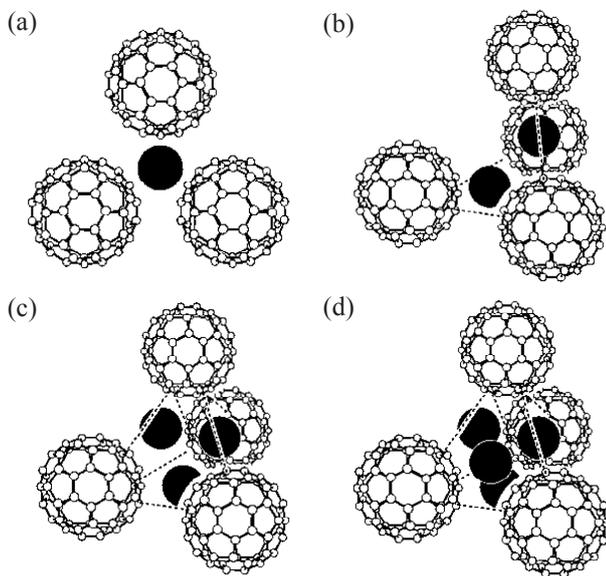
次に、得られた  $\text{Co-3C}_{60}$  モデルの構造を用いてスピン状態に関する議論を行う。Gaussian 03 (B3LYP/6-31G) を用いた分子軌道計算では、スピン多重度が 4 (高スピン) よりも 2 (低スピン) の方が 1.69 eV 程安定であった。そこで  $\text{Co-3C}_{60}$  モデルの Co 周囲の原子を抜き出した  $\text{Co-3(C}_2\text{H}_4)$  モデルを用いて検討を行った。その結果、低スピンの場合 majority spin の占有軌道は Co 3d 軌道と C-C 結合の  $\pi$  軌道 (占有軌道) から構成されているのに対して、minority spin の占有軌道は C-C 側が  $\pi$  軌道のほかに  $\pi^*$  軌道 (非占有軌道) も混ざっていることが分かった。つまり minority spin の Co 3d- $\text{C}_{60}\pi^*$  混成を通して Co から C への電荷移動が起こり、この場合 C が Co に対して反平行の磁気モーメントを持つことが分かった。

次に Co  $L_{2,3}$ -edge XMCD を用いて Co の磁気モーメントの大きさを見積もった。Gaussian 03 の計算結果を参考にして、Table 1 のように Co の磁気モーメントの値を変えてそれぞれ計算を行った。Fig. 7 の結果から計算スペクトルと実験の比較すると、Co の磁気モーメントが 0.5-0.9  $\mu_B$  であるときに XMCD 強度が一致することが分かる。これにより Co の磁気モーメントの値は 0.5-0.9  $\mu_B$  程度であると見積もることが出来る。松本らは sum rule [15-16] からスピン磁気モーメントの磁場依存性を測定し、Brillouin 関数を用いて飽和スピン磁気モーメントの値を 0.5  $\mu_B$  と見積もっており、今回の計算結果とよく一致している。ここで、

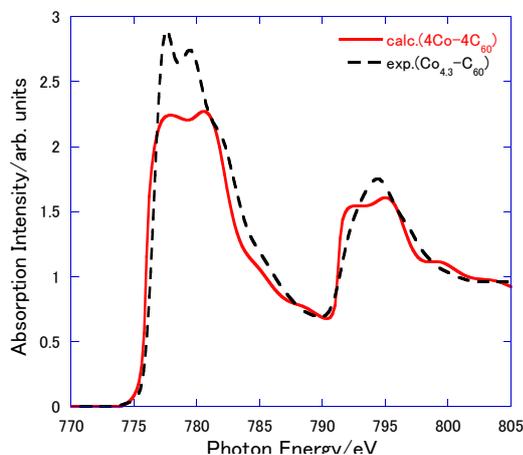
XMCD の計算スペクトルが XANES の計算スペクトルよりも一致が悪い理由として、軌道磁気モーメントを考慮していないこと、交換ポテンシャルや  $E_0$  のスピン依存性の計算精度が挙げられる。XMCD のより正確な計算スペクトルを得るには、計算方法に関してさらなる議論が必要である。

#### 4-2. 高 Co 濃度 Co-C<sub>60</sub> 化合物

Co 含有量が増えていったときの構造の変化について議論を行う。Nakajima らは質量分析法・化学プローブ法を用いて Fig. 8 のような Co 濃度に依存して変化する Co-C<sub>60</sub> 化合物の構造を提唱している [17]。そこで Fig. 8(d) の 4Co-4C<sub>60</sub> モデルを用いて解析を行った。ここで Co 3d 軌道と C<sub>60</sub> 分子の  $\pi$  軌道が混成するため、C<sub>60</sub> 分子の向きを含めた配置を考える必要がある。Co-C<sub>60</sub> K-edge EXAFS か



**Figure 8**  
The structures of Co-C<sub>60</sub> compounds proposed by Nakajima *et al.* [17]. (a) Co-3C<sub>60</sub> model, (b) 2Co-4C<sub>60</sub> model, (c) 3Co-4C<sub>60</sub> model, (d) 4Co-4C<sub>60</sub> model.

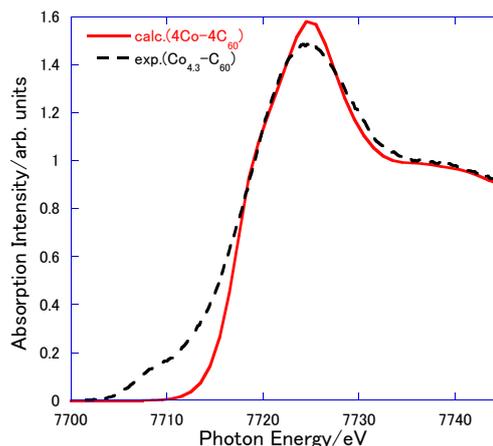


**Figure 9**  
Co  $L_{2,3}$ -edge XANES spectra of Co<sub>4.3</sub>-C<sub>60</sub>. Solid line : experiment. Broken line : calculation for 4Co-4C<sub>60</sub> model.

ら見積もられた Co- 最近接 C 間距離は 2.01 Å であり [6], Co → C への電荷移動が確認出来ること [9] から, Co-C 結合はある程度強いと推察される。よって, 4Co-4C<sub>60</sub> モデルの各 Co 周囲の構造は低 Co 濃度のときの Co-3C<sub>60</sub> モデルと同様であるとしてモデルを作成した。つまり, 全ての Co は Fig. 3 に示した C<sub>60</sub> の六員環 - 六員環の結合上に位置する構造になっている。

Fig. 9 に 4Co-4C<sub>60</sub> モデルの Co  $L_{2,3}$ -edge XANES の計算結果と Co<sub>4.3</sub>-C<sub>60</sub> の実験結果の比較を示す。実験と比較して、概ねスペクトル形状は再現できているものの、低 Co 濃度の場合ほど  $L_{2,3}$ -edge のメインピークの一致は良くない。また、 $L_{2,3}$ -edge の計算結果も実験と異なりメインピークが分裂した形になった。同様に Fig. 10 に 4Co-4C<sub>60</sub> モデルによる Co K-edge XANES の計算結果と Co<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> の実験結果の比較を示す。K-edge では形状やピーク位置が実測と非常によく一致したスペクトルを得ることが出来た。

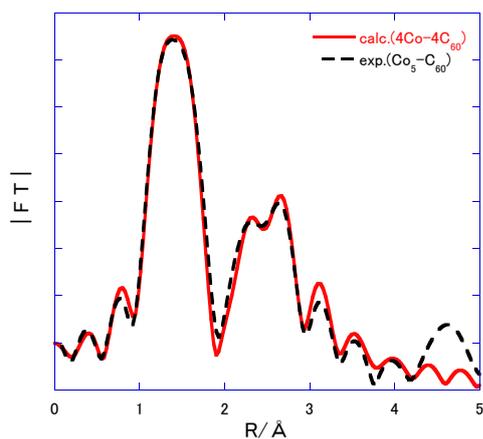
ここで Co  $L_{2,3}$ -edge XANES の結果に関する検討を行う。境は  $x$  の異なる Co <sub>$x$</sub> -C<sub>60</sub> 薄膜について電気伝導度の温度依存性の測定を行った [5]。その結果は、Co-C 結合の形成によって次第に C<sub>60</sub> 分子の回転が抑制されるという過程を示している。また、ラマン分光の測定から C<sub>60</sub> 分子だけのスペクトルに比べて、Co-C<sub>60</sub> 化合物のスペクトルでは赤外活性モードに起因するピークが出現することやピークの縮重の解除が見られることから C<sub>60</sub> 分子の対称性の低下が確認されている [5]。松本らによる Co-C<sub>60</sub> C K-edge XANES 解析からは Co 濃度に依存してピークのシフトやブロード化が見られることから、Co-C 結合の形成によって C<sub>60</sub> 分子の形状が歪んでいると考えられている [9]。以上の結果より、Co-C<sub>60</sub> 化合物の構造の歪みを考慮しなかったため、



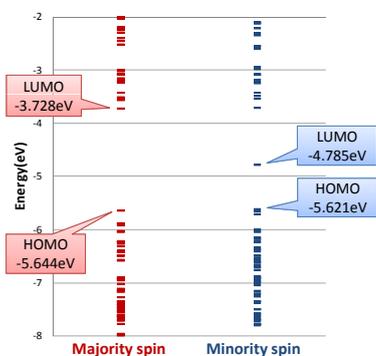
**Figure 10**  
Co K-edge XANES spectra of Co<sub>4</sub>-C<sub>60</sub>. Solid line : experiment. Broken line : calculation for 4Co-4C<sub>60</sub> model.

**Table 2** Scattering atoms taken into account in the Co K-edge EXAFS fitting.

	Co-C1	Co-C2	Co-C3
Co からの結合距離 (Å)	2.00	2.91	3.02
配位数	6	6	6



**Figure 11** Fourier-transformed  $\text{Co}_5\text{-C}_{60}$  Co K-edge EXAFS spectrum and calculated one for  $4\text{Co-}4\text{C}_{60}$  model.



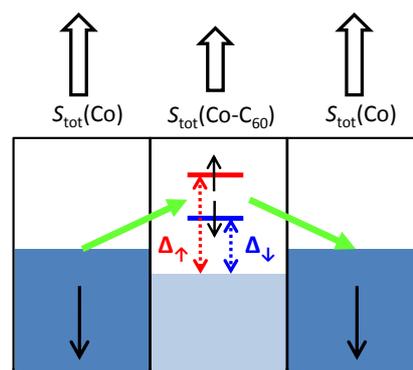
**Figure 12** Molecular orbital energies of  $4\text{Co-}4\text{C}_{60}$  model.

Co  $L_{2,3}$ -edge XANES のスペクトルは、対称性の高い  $4\text{Co-}4\text{C}_{60}$  モデルでは一致しなかったのではないかと考える。

さらなる検討のために  $4\text{Co-}4\text{C}_{60}$  モデルを用いて  $\text{Co}_5\text{-C}_{60}$  Co K-edge EXAFS の解析を行った。解析の結果、Table 2 に示す Co 周囲の C 原子 (C1, C2, C3) からの散乱を考慮した場合に実測に近い Fitting 結果を得た (Fig. 11)。このとき吸収原子以外の Co による散乱は考慮していない。つまり、 $\text{Co}_5\text{-C}_{60}$  の系では構造の乱れによって周囲の Co 由来のピーク成分が埋もれてしまっていると考えられる。

このように Co K-edge XANES 解析のほかには EXAFS 解析からも  $4\text{Co-}4\text{C}_{60}$  モデルを用いて実測との良い一致が見られたことから Co 周囲の局所的な構造は  $4\text{Co-}4\text{C}_{60}$  モデルと同様であると考えられる。

最後に  $4\text{Co-}4\text{C}_{60}$  モデルに関して Gaussian 03 (B3LYP/6-31G) を用いた解析結果を示す。スピン多重度を変化させて分子軌道計算を行った結果、スピン多重度が 5 のとき ( $M_{\text{spin}}(\text{Co-C}_{60})=4 \mu_B$ ) に最も安定であった。Co- $3\text{C}_{60}$  モデルではスピン多重度が 2 ( $M_{\text{spin}}(\text{Co-C}_{60})=1 \mu_B$ ) のときに安定であったことを考慮すると、これは Co- $\text{C}_{60}$  化合物中の各 Co のスピン方向が揃っているモデルとなる。このときの分子軌道エネルギーを Fig. 12 に示す。各スピンの HOMO と LUMO に注目すると Majority spin に比べて Minority spin の方がエネルギー差が小さいことが分かる。このこと



**Figure 13** Schematic picture of TMR in  $\text{Co-C}_{60}$  granular films.

から考えられる  $\text{Co-C}_{60}$  薄膜の巨大 TMR 効果の構造を Fig. 13 に示す。Co ナノ粒子には Co bulk の Minority band を示す。Co ナノ粒子の Majority band は埋まっているため、主に Minority band で電子が流れる。Co- $\text{C}_{60}$  化合物の磁化の向きが Co ナノ粒子の磁化の向きと揃っていないときは、トンネル障壁の大きさは  $\Delta^{\uparrow}$  となってどこかで障壁が大きいところを通らないといけないため、トンネル電子が流れにくくなる。一方、Co- $\text{C}_{60}$  化合物の磁化の向きが Co ナノ粒子の磁化の向きと揃っているときは、トンネル障壁の大きさは  $\Delta^{\downarrow}$  となって  $\Delta^{\uparrow}$  と比較して小さくなり、そのため多くのトンネル伝導が生じることが出来る。ここで Julliere や Inoue らによるグラニューラー薄膜の TMR に関する理論モデルを考える。上記で述べたように、このモデルから見積もった  $\text{Co-C}_{60}$  薄膜の磁気抵抗率の値は実験値と一致しなかった。今回得られた結果と対応させて考えると、不一致の原因は透過率  $|T|^2$  に含まれるトンネル障壁の高さ  $V$  のスピン依存性を考慮しなかったためではないかと考えられる。そして、このことが  $\text{Co-C}_{60}$  薄膜の巨大 TMR 効果に関与している可能性が挙げられる。今後は  $\text{Co-C}_{60}$  化合物の Minority spin に見られるバンドギャップ中のエネルギー準位の起源について考察していくと共に、構造の歪みを考慮した検討を行っていく必要がある。

## 5. まとめ

本研究では  $\text{Co-C}_{60}$  化合物の構造・磁気構造に関して理論的解析を行った。

まず、 $\text{Co-C}_{60}$  化合物の構造として考えられていた 2 つのモデル (Co- $2\text{C}_{60}$  および Co- $3\text{C}_{60}$ ) に対して Co K /  $L_{2,3}$ -edge XANES の計算結果から Co- $3\text{C}_{60}$  モデルが有力であることが分かった。

次に  $\text{Co-C}_{60}$  化合物のスピン状態に関して議論を行った。分子軌道計算の結果、低スピンのほうがより安定であり、 $\text{C}_{60}$  の C 原子にスピン偏極が生じて、C の磁気モーメントは Co に対して反平行であることが分かった。また Co  $L_{2,3}$ -edge XMCD から、Co の磁気モーメントは  $0.5\text{-}0.9 \mu_B$  程度と見積もることが出来た。

最後に Co 濃度が増えたときの  $\text{Co-C}_{60}$  化合物の構造について議論を行った。その結果、Co 濃度に依存した Co-

C<sub>60</sub>化合物の構造の変化を次のように考察した。Co濃度が変化していったときにCoの位置は、低濃度の場合は3つのC<sub>60</sub>に囲まれたCo-3C<sub>60</sub>の位置(C<sub>60</sub>分子から成る四面体の面の中心)に存在している。四面体の面の中心位置に結合したCoはC<sub>60</sub>と結合を形成し、Coが増えていくにつれてC<sub>60</sub>分子の自由な回転を抑制する。さらにCoの量が増えると構造に乱れが生じてCo-C<sub>60</sub>化合物の構造はある程度構造のばらけた対称性の低い状態となる。

Co-C<sub>60</sub>化合物中のCo濃度が高い場合に妥当と考えられる4Co-4C<sub>60</sub>の構造から分子軌道計算を行った。その結果、巨大TMR効果に関与すると考えられる、Minority spinに見られるバンドギャップ中のエネルギー準位の存在を示した。

(原稿受付日：2011年3月30日)

### 引用文献

- [1] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, and H. Ago, *Nature* **401**, 572 (1999).
- [2] S. Tanabe, S. Miwa, M. Mizuguchi, T. Shinjo, Y. Suzuki, and M. Shiraiishi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063123 (2007).
- [3] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees, *Nature* **448**, 571 (2007).
- [4] S. Sakai, I. Sugai, S. Mitani, K. Takahashi, Y. Matsumoto, H. Naramoto, P. V. Avramov, S. Okayasu, and Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242104 (2007).
- [5] S. Sakai, H. Naramoto, P. V. Avramov, T. Yaita, V. Lavrentiev, K. Narumi, Y. Baba, and Y. Maeda, *Thin Solid Films* **515**, 7758 (2007).
- [6] S. Sakai, H. Naramoto, V. Lavrentiev, K. Narumi, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Yaita, and Y. Baba, *Material. Transactions.* **46**, 765 (2005).
- [7] M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- [8] J. Inoue, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, R11927 (1996).
- [9] Y. Matsumoto, S. Sakai, Y. Takagi, T. Nakagawa, T. Yokoyama, T. Shimada, S. Mitani, H. Naramoto, and Y. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **470**, 244 (2009).
- [10] T. Fujikawa, and S. Nagamatsu, *J. Elect. Spect.* **129**, 55 (2003).
- [11] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- [12] Gaussian03, Revision C.02, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2004.
- [13] P. Avramov, H. Naramoto, A. Sakai, K. Narumi, V. Lavrentiev, and Y. Maeda, *J. Phys. Chem.* **111**, 2299 (2007).
- [14] M. B. Javan, N. Tajabor, M. Behdani, and M. R. Rokn-Adabi, *Physica B* **405**, 4937 (2010).
- [15] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [16] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [17] A. Nakajima, and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **104**, 176 (2000).

### 著者紹介

北條育子 Ikuko HOJO

千葉大学大学院融合科学研究科 修士2年

〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33

TEL: 043-290-3699

FAX: 043-290-3699

e-mail: hojo@graduate.chiba-u.jp

略歴：2011年3月千葉大学大学院融合科学研究科修士課程修了。

最近の研究：相対論的多重散乱理論を用いたCo-C<sub>60</sub>薄膜の構造解析。

趣味：散歩。