

## VII.-3 固体光物性グループ

講師 大久保宜昭、東山和幸

### 【1】遷移金属表面におけるアルカリの吸着過程に関する実験的研究（東山和幸）

アルカリ金属と遷移金属はバルクでは合金を作らない。このため、アルカリの吸着した遷移金属表面は、吸着過程を研究する上でのモデルシステムとして広く注目を集めてきた。また工業的にみて遷移金属は代表的な触媒物質であること、アルカリが有望な触媒反応促進剤であることから精力的な研究がなされてきた。

遷移金属表面におけるアルカリ吸着の研究の歴史は古く、1968年の Gerlach と Rhodin による低速電子回折実験にさかのぼる [1]。彼らはニッケル (110) 表面にナトリウムを吸着させて、1) 表面が  $(1 \times 2)$  倍周期に再構成すること、2) ナトリウム吸着量  $0.25 \sim 0.36$  原子層で回折図形に線状の散漫散乱線が出現することを見出した。彼らはこの結果から、ナトリウムが鎖状に秩序化するが、隣接する鎖間には相関のない「一次元無秩序構造」を提唱した。このモデルはナトリウムとニッケルが合金化していないという点でバルクの性質と類似しており、広く受け入れられている。

一方、これとは対照的なアルカリ吸着過程が柄原と水野によって最近報告された [2]。彼らは銅 (100) 表面にリチウムを吸着させながら低速電子回折図形を観察したところ、表面構造が  $(1 \times 1) \rightarrow (2 \times 1) \rightarrow (3 \times 3) \rightarrow (4 \times 4)$  と変化することを見出した。回折強度の動力学解析をもとに、大量の基板原子の移動をともなう「表面秩序合金構造」を提唱している。アルミニウムと金を基板とした場合も、また吸着子をナトリウムにした場合も同様に「表面秩序合金化」が報告されている。

アルカリの吸着した遷移金属表面は、以前、走査トンネル顕微鏡を用いて研究しており、既に報告した [3,4]。ここではカリウム吸着パラジウム (110) 表面に関する低速電子回折、X線光電子分光、電子エネルギー損失分光を用いた研究結果を報告する。

実験は市販の超高真空装置 (到達真空度  $5 \times 10^{-11}$  mbar) で行った。パラジウム (110) 表面は通常アルゴンイオン照射とアニールのサイクルを繰り返して清浄化した。清浄表面の代表的な走査トンネル顕微鏡像を図1に示す。明るく見える点がパラジウム原子に対応する。カリウムの蒸着は市販のディスペンサーを用い、 $1 \times 10^{-10}$  mbar 以下の真空で行った。蒸着速度をX線光電子分光を用いて校正したところ、 $0.015$  原子層/分であった。

カリウム吸着パラジウム (110) 表面の相図を図2に示す。吸着初期では消失原子列型再構成の  $(1 \times 3)$ 、 $(1 \times 2)$  表面が観測される。カリウム吸着量が  $0.09$  原子層を超えると散漫散乱線が回折図形に現れる。散漫散乱線の位置は吸着量の増加とともに  $(10)$  反射側にシフトし、吸着量  $0.3$  原子層で一定値となる。その様子を図3に示す。ナトリウム吸着ニッケル (110) 表面の場合と同様に、アルカリ一次元鎖が形成されていると仮定すると、これらの実験結果はすべてつじつまが合う。図3に示すように、一次元鎖におけるカリウム原子間の最近接距離はバルクの値  $4.5 \text{ \AA}$  と比べて  $13\%$  小さい。この鎖の収縮はナトリウム吸着ニッケル (110) 表面でも報告されている [1]。図4にエネルギー損失分光を用いて測定した仕事関数のカリウム吸着量依存性を示す。飽和吸着 ( $\sim 0.3$  原子層) ではカリウム多結晶のデータと一致している。この結果もカリウム一次元鎖形成と矛盾しない。

カリウム吸着パラジウム (110) 表面は栃原と水野の見出した「表面秩序合金構造」ではなく、Gerlach と Rhodin の提唱する「一次元無秩序構造」に属する。今後は酸素を共吸着させ、ナノスケールのアルカリ酸化物生成の可能性を探る予定である。

参考文献

1. R. L. Gerlach, T. N. Rhodin ; Surface Science vol.10, 446 (1968)
2. 栃原浩、水野清義 ; 日本物理学会誌、第 52 巻、第 5 号 (1997)
3. 平成 11 年度年次報告
4. 平成 13 年度年次報告

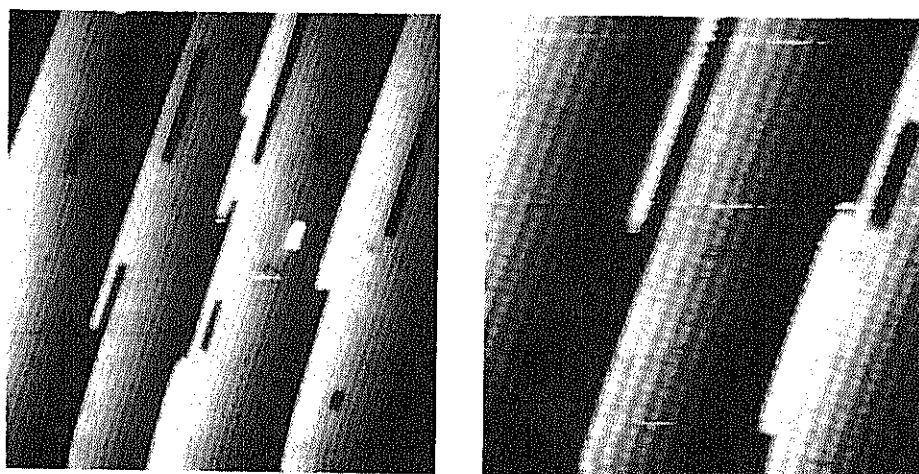


図 1: パラジウム (110) 清浄表面の走査トンネル顕微鏡像： $(200\text{Å})^2$  (左)、 $(100\text{Å})^2$  (右)

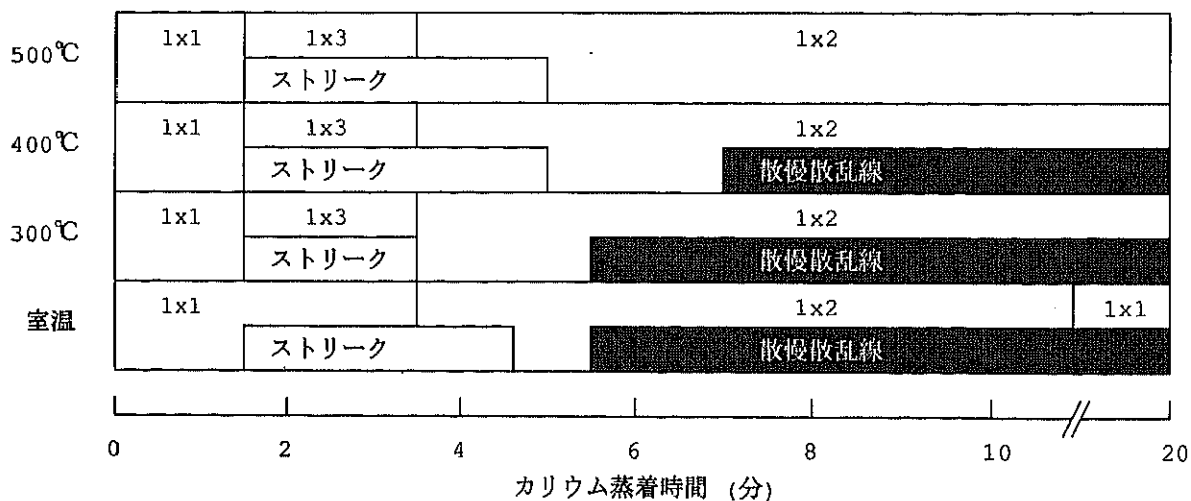


図 2: 低速電子回折より得られたカリウム吸着パラジウム (110) 表面の相図.

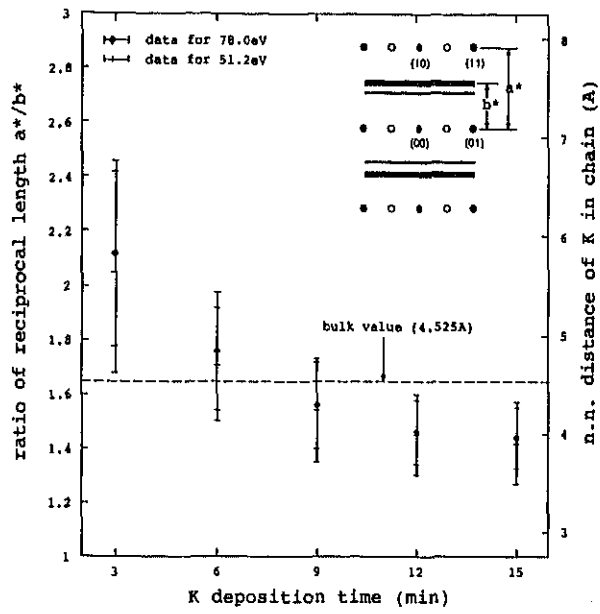


図 3: 散漫散乱線のカリウム蒸着量依存性。右上は回折図形の概略図。

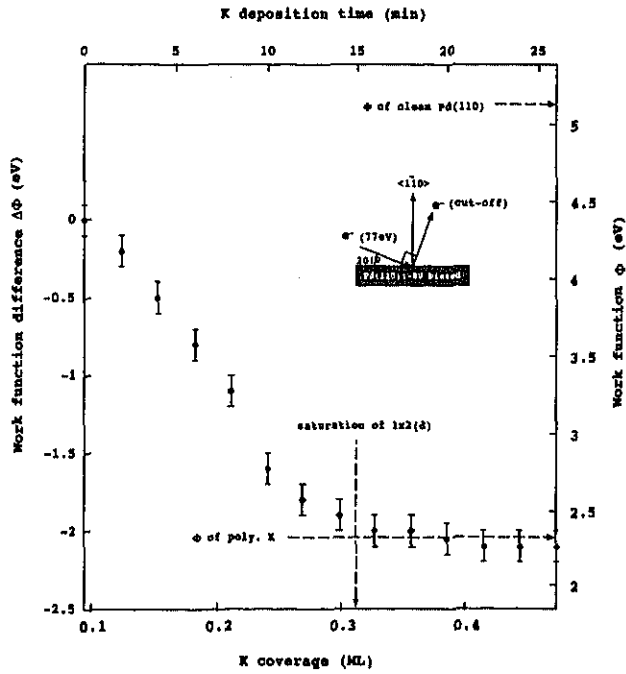


図 4: 仕事関数のカリウム吸着量量依存性。

## 【2】磁気共鳴による物性研究 (大久保宜昭)

### (1) 異常 stimulated echo の発生機構

磁場勾配中ではいくつかの異常な stimulated echo が観測されることを数年前に報告した。3つのパルス間の時間を  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  とし、3つめのパルスからの時間を  $t$  とすると、エコーの現れる時刻は  $t = n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2$  ( $n_1, n_2$  は整数) と表すことができる。 $n_1$  は  $\pm 1$  に限られるが、 $n_2$  は 0 から 7 まで観測されている。通常のエコーもこの中に含まれる。実験と理論の両面から異常なエコーの発生機構の解明を続けきたが、最近わずかながら前進することができた。実験的にも機構解明に一つの手がかりを与える結果を得たが、理論的にも従来見落とされていた事実を考慮すると、残りのエコーのいくつかも説明できることが分かった。しかしまだ観測された全てのエコーを説明できるまでには到っていない。NMR は高温超伝導の研究やゲノムの解読など応用面での成果が華々しいが、原理的に見落とされていることがまだありそうに思われる。

### (2) 低次元磁性体の磁気共鳴による研究

遷移金属カルコゲナイドは層状構造をもち、層間に種々の物質を含んで様々な物性を示す。特に遷移金属を含むときの磁性が興味をひき精力的に研究された。本研究ではその微視的情報を得るため、 $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.29, 0.33$ ) における  $^{93}\text{Nb}$ -NMR の温度依存性を調べた。

スピンスピン緩和は  $x = 0$  の場合を除くと、図 1 のように  $x$  によらず 2 つの緩和時間  $T_{2I}$ 、 $T_{2II}$  で表わされる。 $x = 0.25$  について各々の温度依存性を図 2 に示す。この場合 137K 以下で反強磁性となるが、 $T_2$  にも対応する振る舞いが見られる。短い方の緩和時間  $T_{2I}$  の重みは  $x = 0.25, 0.33$  とも 0.7 でほとんど温度によらない。

単位胞中 Nb には 2 つのサイト A、B があるので、Fe 原子に近い方が大きな磁場の揺らぎを受けて短い  $T_2$  をもつことが期待される。 $x = 0.33$  の場合は、上または下に Fe 原子がある A サイトの割合は  $2/3$  なので  $T_{2I}$  の重みは期待通りであるが、 $x = 0.25$  の場合は上下から Fe 原子に挟まれる A サイトの割合は  $1/4$  で、 $T_{2I}$  の重みはむしろ B サイトの割合  $3/4$  に近い。しかし、この系においては、Fe 原子のスピンは面に垂直な方向を向き、面間では S 原子を通しての超交換相互作用により反強磁性的な、面内では Nb 原子の伝導帯を使った RKKY 相互作用により強磁性なスピンの配列が推測されている。さらに後者は前者に比べずっと弱いことを考慮して双極子場を計算すると B サイトの方が大きいという結果が得られ、 $x = 0.25$  の場合も  $T_{2I}$  の重みを説明できることが分かった。

結論として、推測されている磁気構造は本研究によって微視的にも支持された。この系についてはスペクトルの解析とともに投稿準備中であるが、他の遷移金属を含む系への発展が期待される。

### (3) 酸化物の NMR

銅酸化物の高温超伝導が発見されて以来酸化物の物性が関心をもたれているが、NMRによる微視的情報を得るため適切な系の選択を含め、NMRの探索を行っている。

(物質工学系との共同研究)

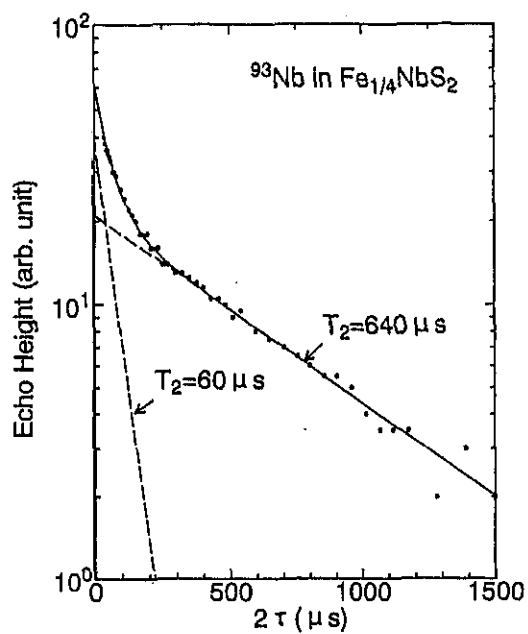


図 1

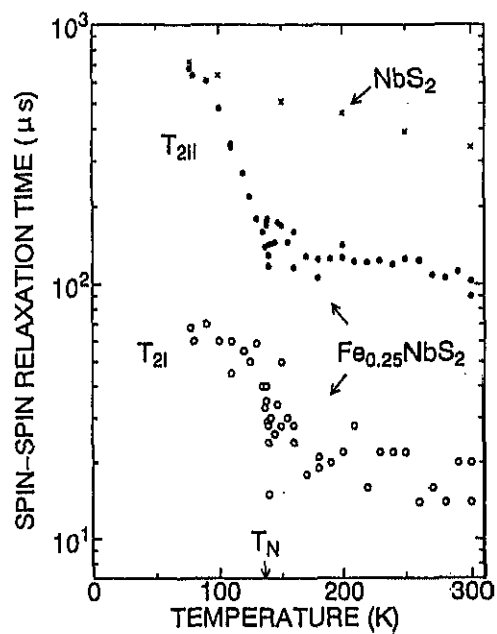


図 2