

VII.-3 固体光物性グループ

講師 大久保宜昭、東山和幸

大学院生 2名¹

【1】走査トンネル顕微鏡による表面再構成の研究 (東山和幸)

(1) 部分無秩序相 Si(111)6×6-Au とその回折特性

シリコン (111) 表面に 1 原子層程度の金を吸着させると 6×6 周期に再構成することが知られている。発見以来 30 年以上にわたって様々な実験手法で研究されてきたにもかかわらず、この表面に関するいくつかの基本的な事柄は依然不明である。本研究では走査トンネル顕微鏡を用いて 6×6 表面の構造的秩序を詳しく調べた。その結果、表面が 2 つの秩序化した副格子と 1 つの無秩序な副格子から成る部分無秩序相であることがわかった。これは良好な長距離秩序の存在を想定した従来の定説と反している。図 1 に代表的な顕微鏡像、図 2 に副格子秩序パラメータの金吸着量依存性を示す。図 2 は部分無秩序状態が金の吸着量に依らず安定であることを示している。図 2 を考慮して運動学的に計算した電子回折像を図 3(b) に示す。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 反射が半整数次反射の中で最も強く、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 反射の回りの $\frac{1}{6}$ 次反射が 1×1 反射の回りよりも強いことがわかる。これは報告されている透過電子回折像の特徴と良く一致する。一方、長距離秩序を仮定した計算結果 (図 3(c)-(f)) は実験と合わない。図 4 に (00) 反射付近のプロファイルを示す。部分無秩序状態 (図 4(a)) でも反射の半値幅がほとんど変化せず尖鋭なままであることがわかる。この結果は低速電子回折実験とつじつまが合う。また、図 4(b) と比較してわずかにバックグラウンドが増加しているが、これも最近の反射高速電子回折実験の結果と一致する。今後、秩序パラメータの温度依存性を研究する必要がある (論文 1)。

(2) Ni(110) におけるナトリウムと酸素の共吸着と協力現象

走査トンネル顕微鏡と低速電子回折を用いて、ニッケル (110) におけるアルカリと酸素の共吸着に関する研究を行った。アルカリと酸素を単独で吸着させると、それぞれ、消失原子列型再構成と付加原子列型再構成が生じることがわかっている (図 5 参照)。共吸着は協力・競合現象の観点から興味深い対象であるにもかかわらず、研究報告例は少ない。実験はオミクロン社製超高真空走査トンネル顕微鏡を用いて行った。アルカリとしてナトリウムを研究対

¹主任指導教官 舛本泰章教授

象とした。ナトリウムの吸着量の増加とともに回折像が $1 \times 1 \rightarrow 1 \times 3 \rightarrow 1 \times 2 \rightarrow 1 \times 2 +$ 散漫散乱線と変化するのが観測された。顕微鏡で観察したところ、 1×3 、 1×2 構造とも下地ニッケル原子列の剥離した消失原子列型で、特に 1×3 構造は単位胞あたり消失原子列が 1 本の heavy type であることがわかった。 1×3 と 1×2 構造の代表的な顕微鏡像を図 6 と 7 に示す。図 7 における波状の明るい線構造は、消失原子列の窪みに吸着したナトリウムの一次元鎖が構造的に揺らいでいるためと考えられる。 1×3 と 1×2 表面に酸素を吸着させたところ、それぞれ、 2×3 と $c(2 \times 4)$ 周期性を示す回折像が観測された (図 8 参照)。これは先に吸着したナトリウムが協力して酸素の吸着を促進することを示している。銅 (110) 表面にカリウムと酸素を共吸着させると 2 種類の異なる再構成が競合して無秩序化することが報告されているが、本研究の結果はこれと対照的である。共吸着表面を顕微鏡観察すると、酸素吸着に由来する $\sim 0.1 \text{ \AA}$ のくぼみが原子列に沿って 2 倍周期で並んでいるのが観測された。ただし、酸素の詳しい吸着位置に関しては更に実験が必要である (講演 1)。

〈論文〉

1. K. Higashiyama, A. Egami, S. Hosoi, K. Suzuki: Partial Disorder of the Si(111) 6×6 -Au Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy: Jpn. J. Appl. Phys. Vol.40 (2001) pp.6985-6992.

〈学位論文〉

1. 大柄根大輔: Ni(110) におけるナトリウムと酸素の共吸着に関する実験的研究、理工学研究科修士論文、平成 14 年 3 月。
2. 石井康博: 水素原子ビームによる Si(100) 表面上の水素引き抜き反応のダイナミクス、理工学研究科修士論文、平成 14 年 3 月。

〈講演〉

1. 東山和幸、大柄根大輔: Ni(110) におけるナトリウムと酸素の共吸着に関する実験的研究、日本物理学会、2002 年 3 月、立命館大学びわこ・くさつキャンパス。

〈教育〉

1. 東山和幸: 福井大学工学部 非常勤講師、2001 年 4 月～2002 年 3 月。

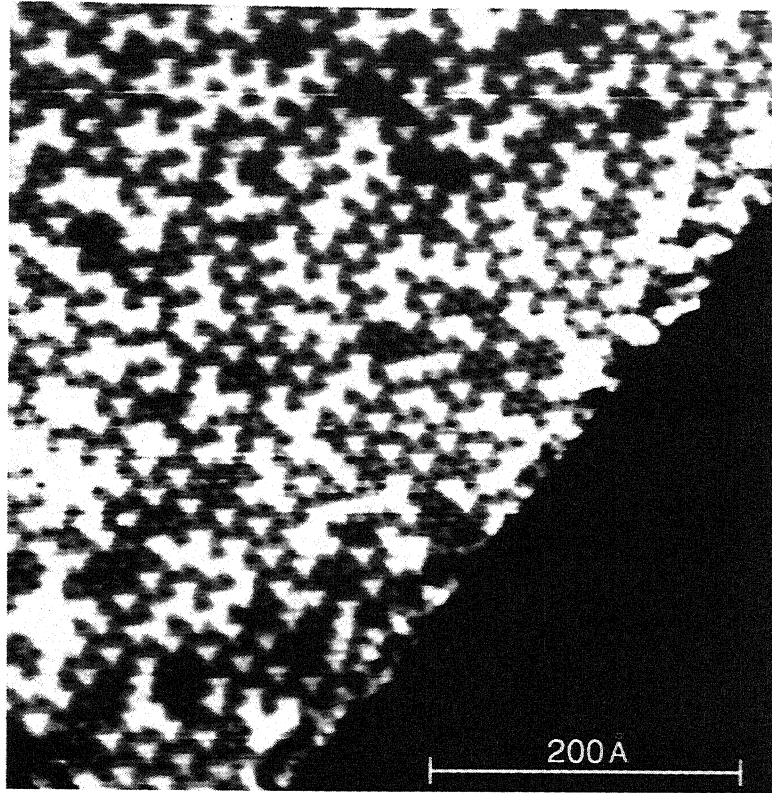


図 1. Si(111)6×6-Au 表面の走査トンネル顕微鏡像。

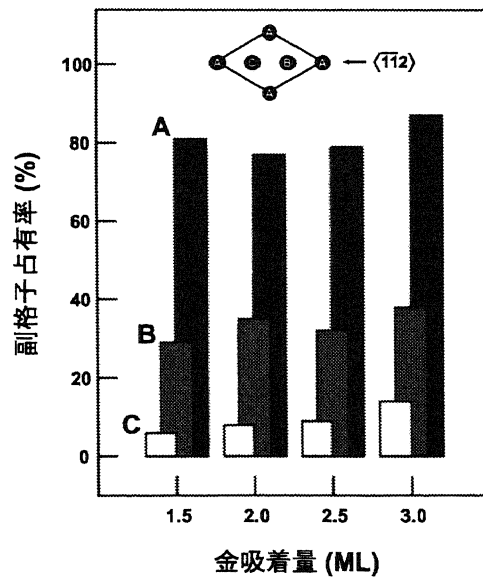


図 2. 副格子占有率の金吸着量依存性。

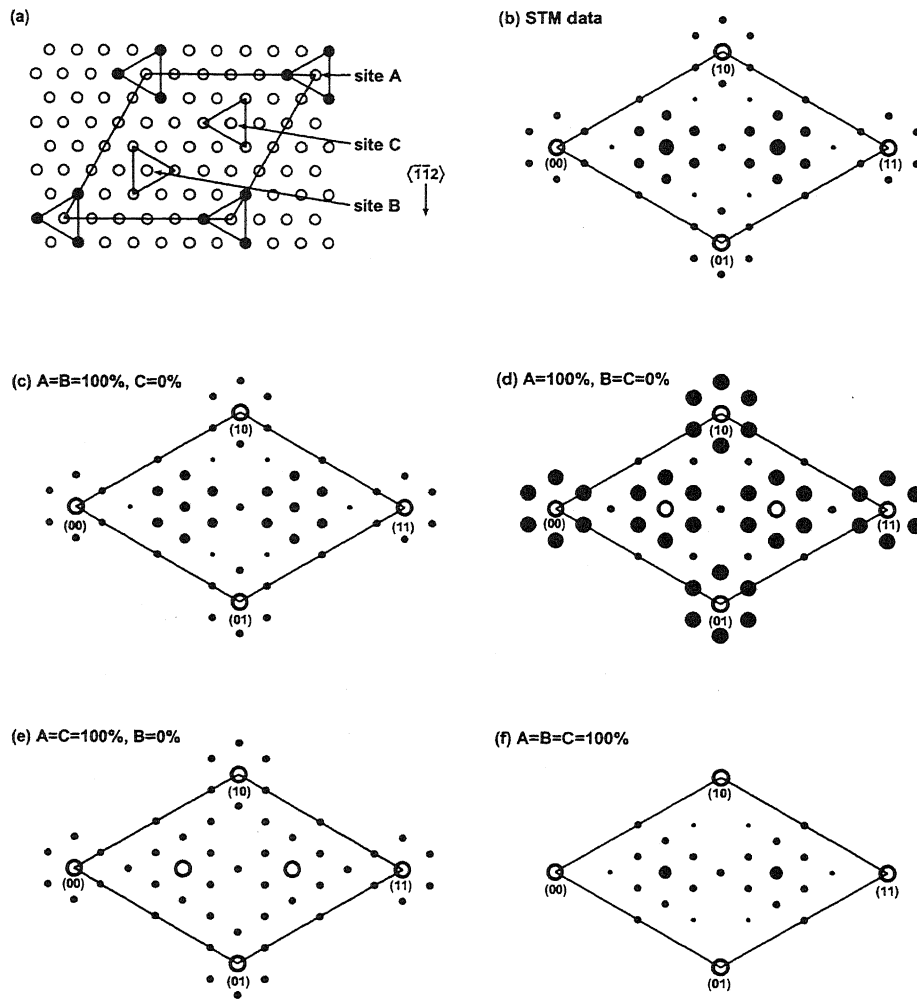


図3. (a) 運動学的計算に用いた模型。黒丸と灰色の丸は散乱中心、白丸は 1×1 格子点を表す。
 (b)-(f) さまざまな副格子占有率に対する計算結果。スポットは大きさが強度に比例するように描かれている。

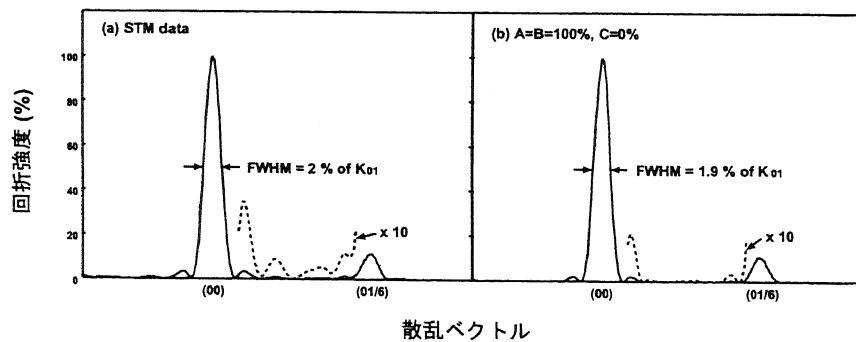


図4. 図3(b)と(c)のスポットプロファイル。

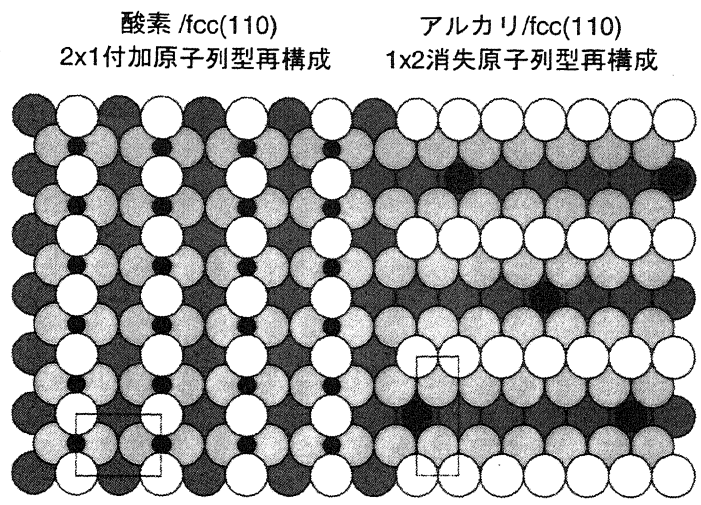


図 5. 酸素、アルカリ誘起再構成表面の構造模型。大きな黒丸はアルカリ、小さな黒丸は酸素を表す。

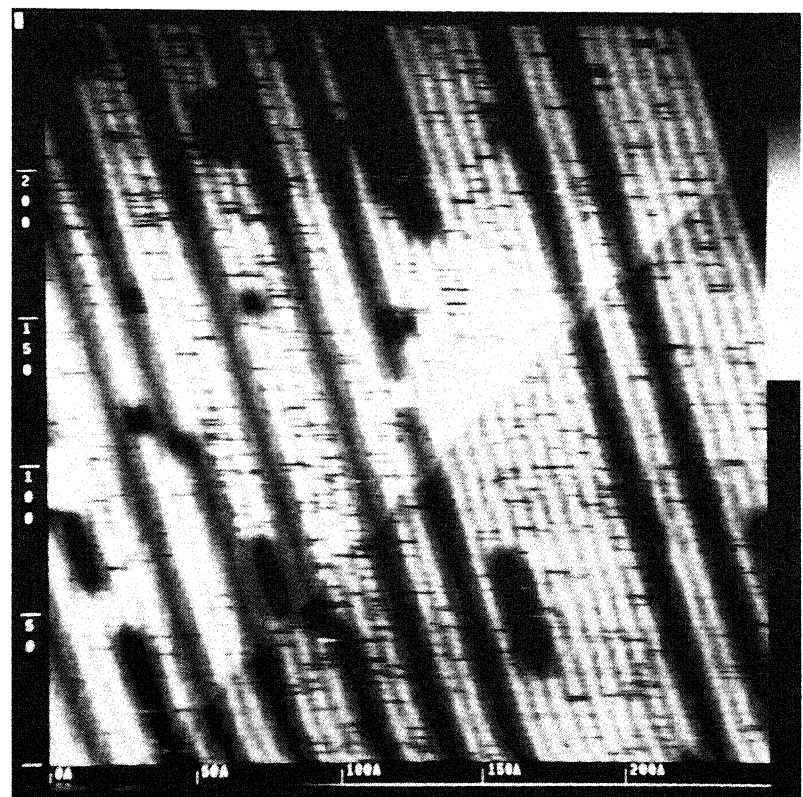


図 6. ナトリウム誘起 1×3 表面の走査トンネル顕微鏡像。

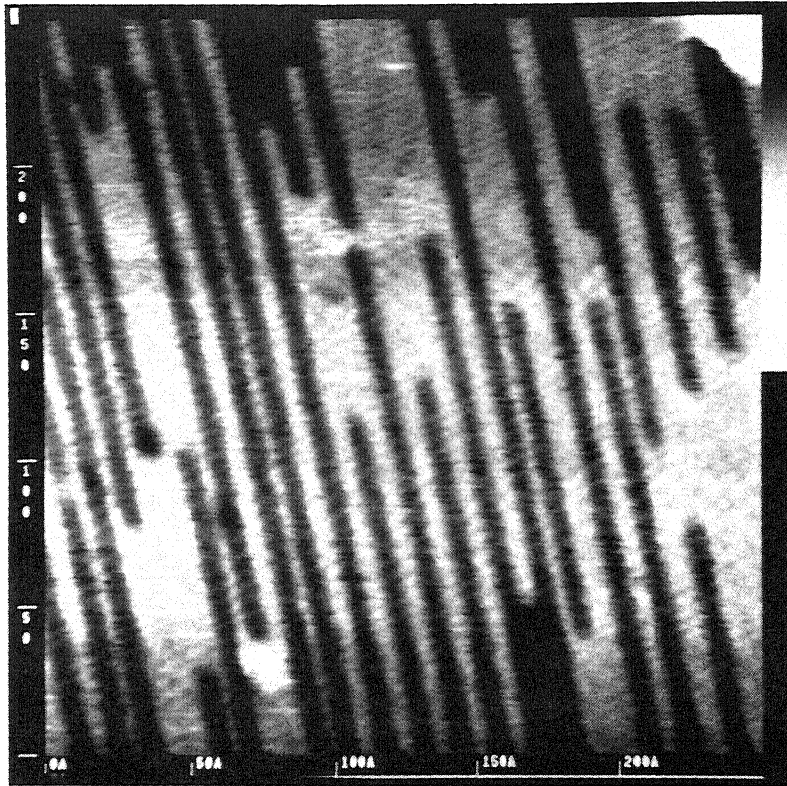


図7. ナトリウム誘起 1×2 表面の走査トンネル顕微鏡像。

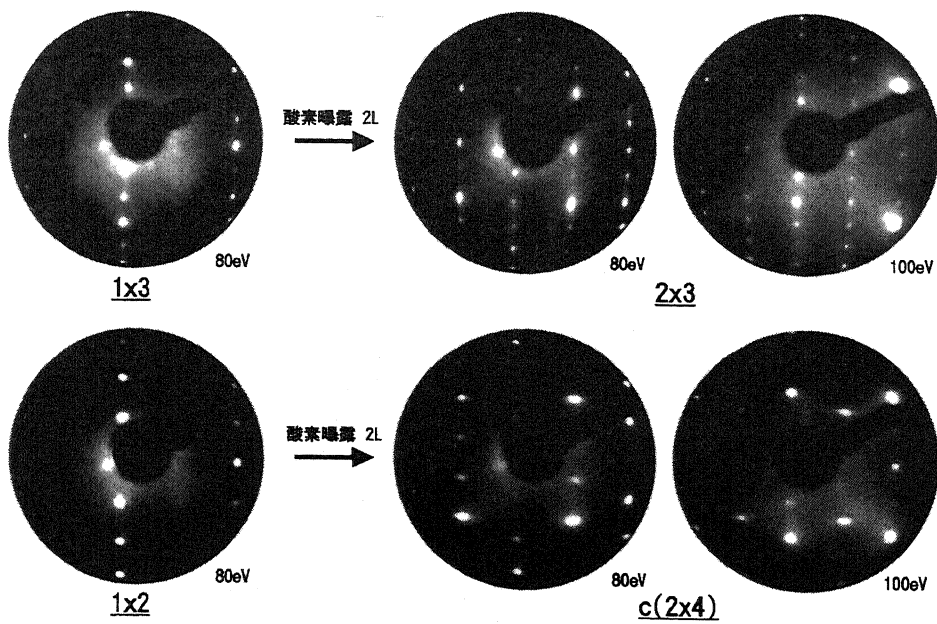


図8. 酸素共吸着前後の低速電子回折像。

【2】磁気共鳴による物性研究 (大久保宜昭)

(1) SbCl_3 の ^{121}Sb -NQR におけるラマン過程

SbCl_3 の ^{35}Cl 核の核四重極共鳴 (NQR) における緩和については既に報告したが、 ^{35}Cl 核と相補的な情報を得るためと、Yosida-Moriya の共有性に基づくラマン過程による緩和の理論の適用限界での様子を調べるために、 ^{121}Sb 核の温度依存性を詳しく調べた。 ^{121}Sb 核はスピンの $5/2$ で図1のように3つのエネルギー準位からなるが、 ^{121}Sb 核における電場勾配 (EFG) の非対称パラメータ η が有限であるため状態間の混合が起こり、3つの共鳴線が観測される。rf パルスをかけて時間 t 後の共鳴線 i ($i=1, 2, 3$) の信号強度 $S_i(t)$ は次のように表わされる。

$$\frac{S_i(\infty) - S_i(t)}{S_i(\infty)} = a_{i+} \exp\left(-\frac{t}{T_{1+}}\right) + a_{i-} \exp\left(-\frac{t}{T_{1-}}\right).$$

2つの緩和時間 T_{1+} , T_{1-} の温度変化を図2に示す。 T_{1+} , T_{1-} と係数 a_{i+} , a_{i-} は遷移確率 W_α ($\alpha=a, b, c$) を使って表わせるので、これから逆に W_α を求めることができる。分離した結果を図3に示す。250K 以上を除くと、高温で温度 T に対し T^2 依存性を示すことから、ラマン過程が主要な緩和機構と考えられる。250K 以上では Cl でも見られた分子運動のモードが働いている。

磁気量子数が1および2異なる状態間の、ラマン過程による遷移確率 W_i ($i=1, 2$) は、密度 d 、音速 v 、光速 c 、デバイ温度 θ_D で規格化された温度 T^* 、二つの Sb-Cl 結合 n, n' のなす角 ϕ_m を使って表わすことができる。一方 W_α は、状態間の混合を無視すれば、 $W_a = (4/5)W_1 + (9/5)W_2$ 、 $W_b = 2W_1$ 、 $W_c = W_2$ によって W_i と関係づけられるので、共有性に基づくラマン過程による緩和の温度依存性は

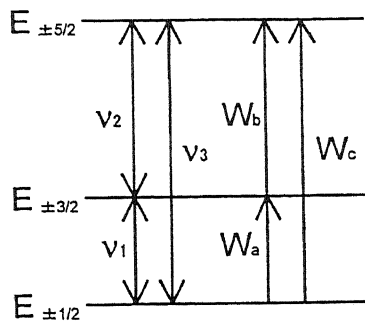


図1

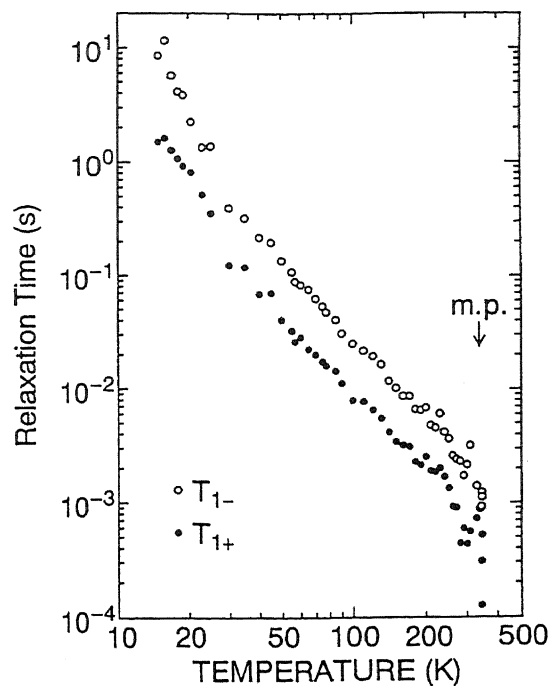


図2

$$W_\alpha T^{-2} = (\tau_\alpha \theta_D^2)^{-1} \left[\varepsilon_\alpha(\phi_{11}) \sum_{v=1}^3 D_v(T^*, \phi_{11}) + \varepsilon_\alpha(\phi_{12}) \cdot \sum_{v=1}^3 D_v(T^*, \phi_{12}) + \varepsilon_\alpha(\phi_{23}) \sum_{v=1}^3 D_v(T^*, \phi_{23}) \right] \quad (\alpha = a, b, c),$$

$$D_v(T^*, \phi_{nn'}) = T^* \int_0^{1/T^*} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} L_v(cT^* x, \phi_{nn'}) dx \quad (v=1 \text{ to } 3)$$

と表わすことができる。ここで τ_α ($\alpha = a, b, c$) は自由な原子の四重極結合定数および共有性の強さに関係した特性時間である。 $D_v(T^*, \phi_{nn'})$ に対し数値積分を行いこの式を図3にフィットさせた結果を表1に示す。

θ_D の値は Cl で得られた 141.2K よりかなり低い。X 線解析から得られた 106-121K と比較しても低い。一方、 τ_α に Townes-Dailey 理論を組み合わせると Sb-Cl 結合の共有性の大きさが求められるが、その値も ^{35}Cl 核の NQR で求められた値よりかなり小さい。その他にもいくつかの内部矛盾がある。EFG の主軸系は図4のようにとれるが、これらの矛盾やくい違いの主要な原因は、理論で仮定された、EFG の結合軸のまわりの対称性が SbCl_3 においては、ほぼ z 軸方向に伸びた孤立電子対によって破られていることにあると考えられる。有限

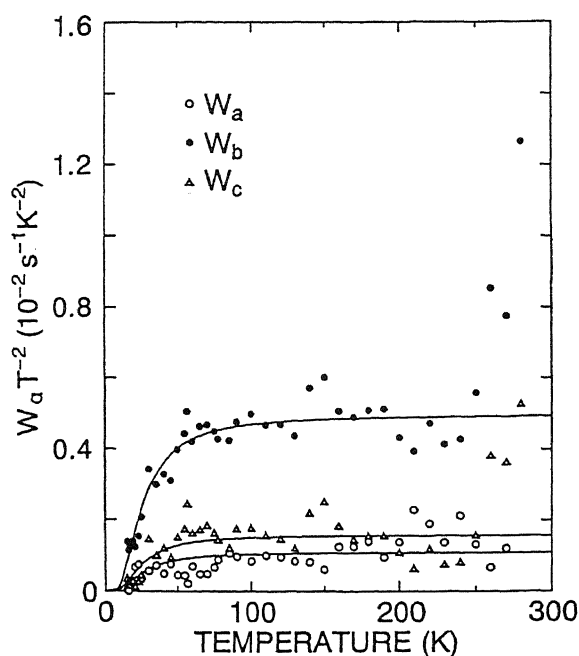


図3

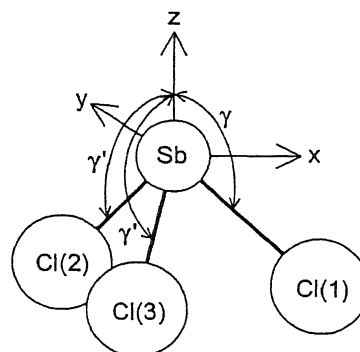


図4

表1

	W_a	W_b	W_c
θ_D (K)	(98.2)	98.2	(98.2)
τ_α (s)	0.2457	0.0199	0.0621

な η も状態間の混合を引き起こし遷移確率と理論の正確な比較を困難にしている。しかし SbCl_5 などの NMR では仮定された条件が満たされるので、導出された式は正しく適用できるはずである。

スピンの $1/2$ より大きい核は四重極能率をもつので、ラマン過程は核磁気緩和の主要な機構となるが、とくに NQR においてラマン過程は定性的にしか扱われていなかった。共有性に基づくラマン過程の理論は計算の複雑化を避けて、単純な物質の NMR に対して開発されたが、我々はこれまでその適用条件を緩めながらいろいろな物質の主に NQR に適用し、満足できる結果を収めてきた。しかしここに到って軸対称性の条件が障碍となってきた。この条件を外すには理論の再構成を必要とする。(論文1)

(2) $\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{3-x}\text{Se}_{10}$ の四極子分裂の温度変化

$\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{3-x}\text{Se}_{10}$ のメスバウアー効果の四重極分裂には異常な正の温度依存性が見出されていたが、その起源として、d 軌道を使った π 結合による機構を指摘し、報告した。(学会発表1、投稿印刷中)

(3) リチウムイオン二次電池電極材料の NMR

情報技術の急速な進展にともないリチウムイオン二次電池が普及しているが、現在使用されている LiCoO_2 に替わる正極材料として低コストと低毒性の LiMn_2O_4 が注目されている。応用のためには物性の解明と制御が必要であり、 ^7Li の NMR を使って微視的観点から物性を調べている。スピン-スピン緩和時間 T_2 に大きな温度変化があることを既に報告しているが、電気伝導度の温度変化ともよく合い、伝導機構として Li イオンによるものが支配的であることが結論された。(物質工学系との共同研究、学会発表2)

<論文>

- 1) N. Okubo and M. Igarashi: Relaxation of ^{121}Sb NQR in Antimony Trichloride
Z. Naturforsch. 56a, 777-784 (2001).
- 2) T. Suzuki and N. Okubo: Positive Temperature Dependence of Quadrupole Splittings in Mossbauer Spectra of $\text{Fe}_{1.33}\text{Nb}_{0.67}\text{Se}_{10}$
Z. Naturforsch. in press.

<学会発表>

- 1) T. Suzuki and N. Okubo: Positive Temperature Dependence of Quadrupole Splittings in Low Dimensional Compound $\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{3-x}\text{Se}_{10}$,
XV International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, 2001年9月。
- 2) 吉田寛康、大久保宜昭、植寛素: 二次電池電極材料 LiMn_2O_4 の電気伝導機構、
日本物理学会、2002年春。