

VII.-3 固体光物性グループ

教授 福谷博仁¹

講師 東山和幸

助手 大久保宜昭

大学院生 (9名)

【1】光電子分光法による酸素吸着金属表面の研究 (福谷)

- (1) シンクロトロン放射光角度分解光電子分光法 (ARUPS) を用いて酸素吸着ロジウム (110)(2×2)p2mg 再構成表面のバンド構造を研究した。原子構造に関しては酸素原子がロジウム原子列の三回対称くぼみ位置にジグザグに吸着した異方性の高い模型が提唱されている。しかし、電子状態の詳細や原子構造との関連は不明であった。研究の結果、1) 酸素 2p 軌道由来のバンドが結合エネルギー -5~-7eV 付近とフェルミ準位直下に存在する、2) 上記の構造を仮定し強束縛近似でバンドを計算したところ、実験を比較的良く再現する、3) 酸素の電荷を強束縛近似で見積ったところ、仕事関数の変化と相関がある等、あらたな知見を得た (学位論文 1、2、講演 1)。
- (2) 光電子分光法を用いてバナジウム系、チタン系ペロフスカイト型遷移金属酸化物 CaVO₃、SrTiO₃ のフェルミ端近傍の電子状態を研究した。特に、光電子スペクトルの表面欠陥依存性およびキャリアドープ依存性に着目した。その結果、1) フェルミ端直下のピーク強度と -0.5~-2.5eV の状態の結合エネルギーが欠陥密度に強く依存する、2) キャリアドープ量 (酸素曝露量) の増加に伴ない、フェルミ端直下のピーク強度が減少することが判明した。上記酸化物の光電子スペクトルを解釈する上で、表面欠陥およびキャリアドープを考慮する必要性が喚起されている (学位論文 3)。

【2】走査トンネル顕微鏡による金属・半導体表面再構成に関する研究 (東山、福谷)

- (1) 酸素吸着によるニッケル (110) 表面の再構成を観察した。低酸素曝露領域で出現する (2×1) 構造と (3×1) 構造の STM 観察は過去に報告例が存在し、ニッケルと酸素が交互に配列した一次元鎖が構造単位であることがわかっている。しかし、高酸素曝露領域までの詳細な STM 研究は本研究が初めてである。その結果、1) 酸素曝露に伴ない表面構造が (3×1) を中心として対称的に変化する (図 1 参照) : (2×1) → (5×1) → (8×1) → (3×1) → (8×1) → (5×1) → (2×1)、2) これらの構造が単一の鎖とその対の組み合わせで構成されている (図 2、3 参照)、3) 対の消滅によるエネルギー利得と酸素拡散によるエネルギー損失の微妙なバランスが構造変化のメカニズムとして示唆される (図 4 参照) 等、いくつかの重要な知見を得た (学位論文 4、講演 2)。

¹平成 12 年 11 月 16 日 逝去

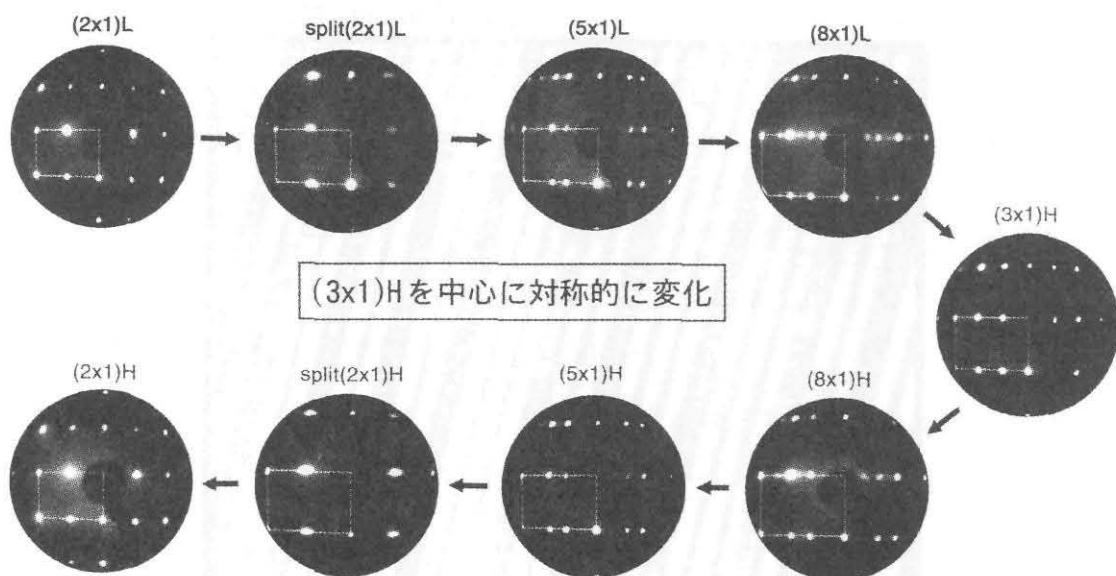


図 1 : 酸素吸着 Ni(110) 表面の LEED 像。酸素曝露量の増加に伴う構造変化を矢印で示す。

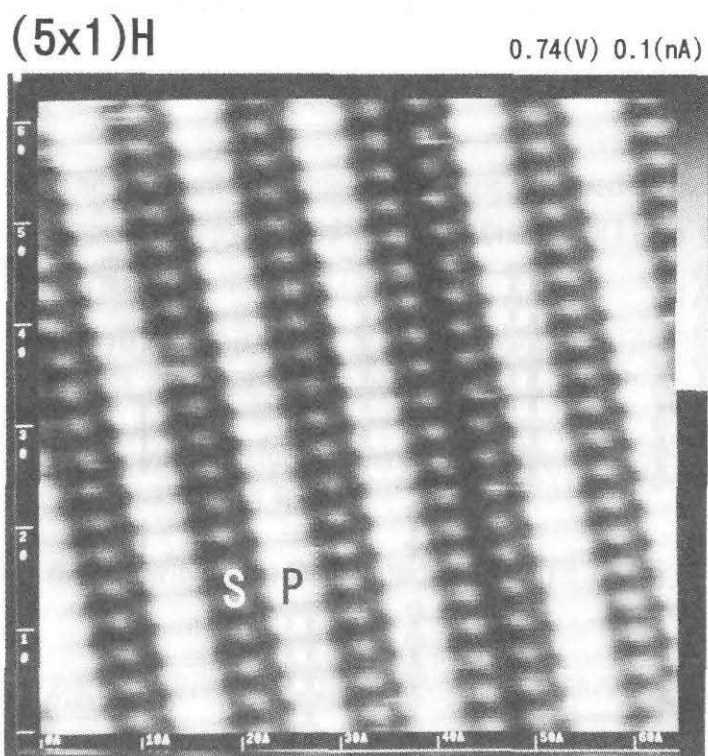


図 2 : (5x1) 構造の STM 像。図中、S と P はそれぞれ単一の Ni-O 鎖と鎖の対を示す。

0.08(V) 0.1(nA) 200Ax200A

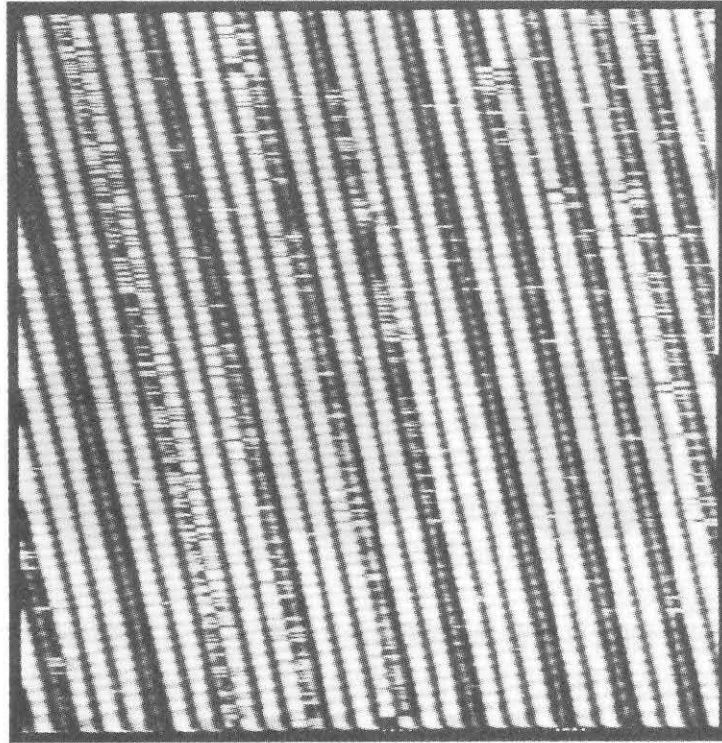


図3 : (8×1) 、 (3×1) 共存表面の STM 像。

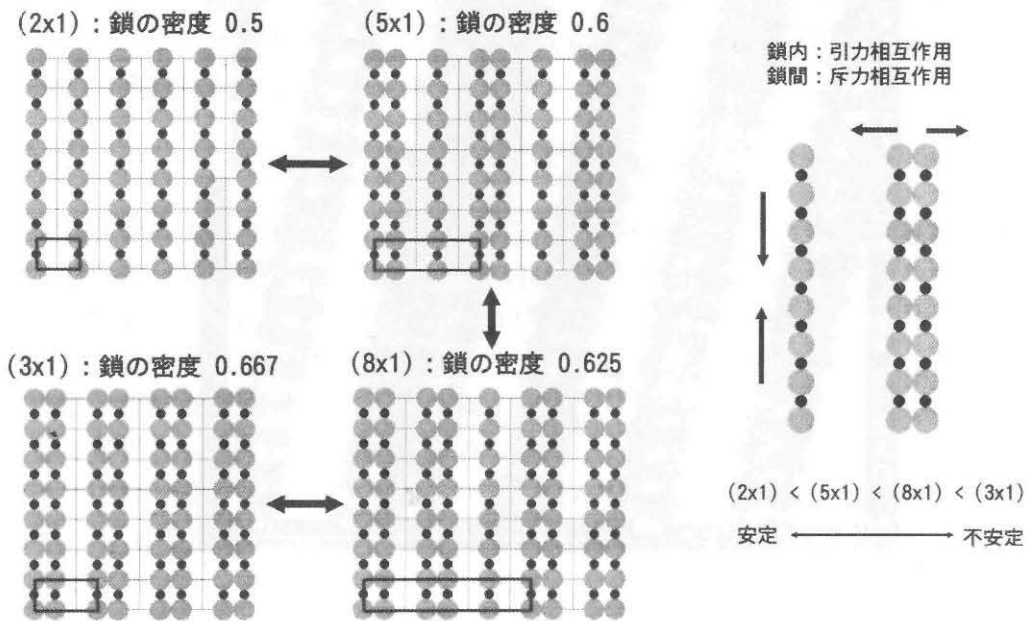


図4 : 酸素吸着 Ni(110) 表面の構造模型と構造変化のメカニズム。

- (2) パラジウム(110)清浄表面におけるステップの熱的ゆらぎを観察した。これまで数多くの単結晶表面においてステップの移動が観察されているが、パラジウムに関して報告例がなかった。今回、通常の $10^2\sim 10^3$ 倍の時間スケールで連続してSTM観察を行ない、パラジウム(110)表面におけるステップの揺らぎの観察に成功した。原子像の時間相関を分析したところ、揺らぎが隣接するステップを含む広領域での原子移動に由来することを見出した(学位論文5、講演3)

【3】金属材料技術研究所との共同研究(福谷)

- (1) 水素原子ビーム源の作成とシリコン表面反応に関する研究を継続して行なった(論文2、講演4、5)。

〈論文〉

1. D. Sekiba, T. Inokuchi, Y. Wakimoto, K. Yagi-Watanabe, H. Fukutani: Electronic structure of $\text{Cu}(100)(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$ surface: angle-resolved photoemission spectroscopy and tight-binding calculation, *Surf. Sci.* **470** (2000) 43.
2. A. Kubo, M. Kitajima, M. Yata, H. Fukutani: An intense Pulsed Atomic Hydrogen Beam Source, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 6101.

〈学位論文〉

1. 関場大一郎: The electronic structures of oxygen adsorbed surface by angle-resolved photoelectron spectroscopy: $\text{Ag}(110)$, $\text{Cu}(110)$ and $\text{Rh}(110)$ 、物理学研究科博士論文、平成13年3月。
2. 脇本康史: $\text{Rh}(110)(2\times 2)\text{p}2\text{mg-O}$ 表面の角度分解光電子分光法による研究、理工学研究科修士論文、平成13年3月。
3. 安江智由: Photoemission study of perovskite-type vanadates and titanates、理工学研究科修士論文、平成13年3月。
4. 池田佳子: 酸素吸着 $\text{Ni}(110)$ 表面の STM 観察、理工学研究科修士論文、平成13年3月。
5. 鈴木大悟: $\text{Pd}(110)$ 清浄表面におけるステップ移動の STM 観察、理工学研究科修士論文、平成13年3月。

〈講演〉

1. 脇本康史、関場大一郎、大柄根大輔、後藤貴伸、渡辺一寿、福谷博仁: $\text{Rh}(110)(2\times 2)\text{p}2\text{mg-O}$ 表面の電子状態、日本物理学会、2001年3月、中央大学。

2. 池田佳子、鈴木大悟、大柄根大輔、東山和幸、福谷博仁：酸素吸着 Ni(110) 表面の STM 観察、日本物理学会、2001 年 3 月、中央大学。
3. 鈴木大悟、渡辺一寿、池田佳子、東山和幸、福谷博仁：Pd(110) 清浄表面におけるステップ移動の STM 観察、日本物理学会、2001 年 3 月、中央大学。
4. 久保敦、北島正弘、石岡邦江、矢田雅則、石井康博、福谷博仁：水素分子の内部状態選別並進運動エネルギー分布測定、応用物理学会、2000 年 9 月、北海道工業大学。
5. 久保敦、石井康博、石岡邦江、北島正弘、福谷博仁：REMPI-TOF 法による水素分子の並進運動エネルギー測定、表面科学会、2000 年 11 月、早稲田大学。

【4】 磁気共鳴による物性研究 (大久保宜昭)

(1) 磁場勾配中の異常なスピンエコー

パルス法 NMR においては2コの rf パルスの後に1コのスピンエコーが現われ、もう一つパルスをかけると stimulated echo を含め最大4コのエコーが現れることはよく知られているが、大きな磁場勾配中では他にも異常なエコーがいくつも現れることが見出された。

図1は2T/mの磁場勾配中に置かれた NaCl の ^{23}Na 核で観測された信号で、3番目のパルスからエコーが現れるまでの時間 t は、整数 n_1, n_2 とパルス間隔 $P_1P_2 = \tau_1, P_2P_3 = \tau_2$ を使って、

$$t = n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2$$

と表わせる。エコー $E_{n_1 n_2}$ のうち、 $E_{1,1}$ と $E_{10}, E_{11}, E_{01}, E_{11}$ はそれぞれ通常の primary echo と secondary echo であるが、他は異常なエコーである。

エコー強度のパルス間隔に対する依存性を図2に、3番目のパルス幅に対する依存性を図3に示す。通常のスピンエコーの発生機構はベクトルモデルで説明される。n番目のパルスのフリップ角を α_n とし次のパルスまでの時間を τ_n とすると、パルス系列

$$(\alpha_1)_x - \tau_1 - (\alpha_2)_x - \tau_2 - (\alpha_3)_x - t - (\text{echo})_y$$

に対するエコーの強度は表1のようになる。通常のエコーの、パルス間隔とフリップ角に対する依存性はこの式で説明できる。しかし大きな磁場勾配中では通常のエコーも図2、図3のようにこの式からのずれが大きい。

大きな磁場勾配中では T_2^* が短くなりエコー間の分離が良くなるので、2つのパルスを T_1 に比べ十分長くない時間で繰り返し信号を積算すると見掛け上多くのエコーが現れるが、図1の多重エコーはそれとは違って熱平衡の系に3パルスを1度加えただけでも現れる。

今の場合磁場勾配の方向に円形の断面をもつ試料が使われているので、line shape の singularity が Fourier 変換の結果エコーの裾の部分に振動となって現われることが考えられるが、その振動自身としてもそれらの間の干渉としても異常なエコーの発生を説明することはできない。

固体 ^3He においては核磁化 M_0 によるラーモア周波数の変調から生ずる多重エコーが報告された。この多重エコーは後に ^1H でも観測され、3パルスの場合も議論されている。図1の異常なエコーはそれと似た面もあるが、前者に必要な $4\pi\gamma M_0 T_2 > 1$ の条件を全く満たしていない上、前者が2つの rf パルスでも現われるのに対し、後者はパルスをもう1つかけて初めて現れる。

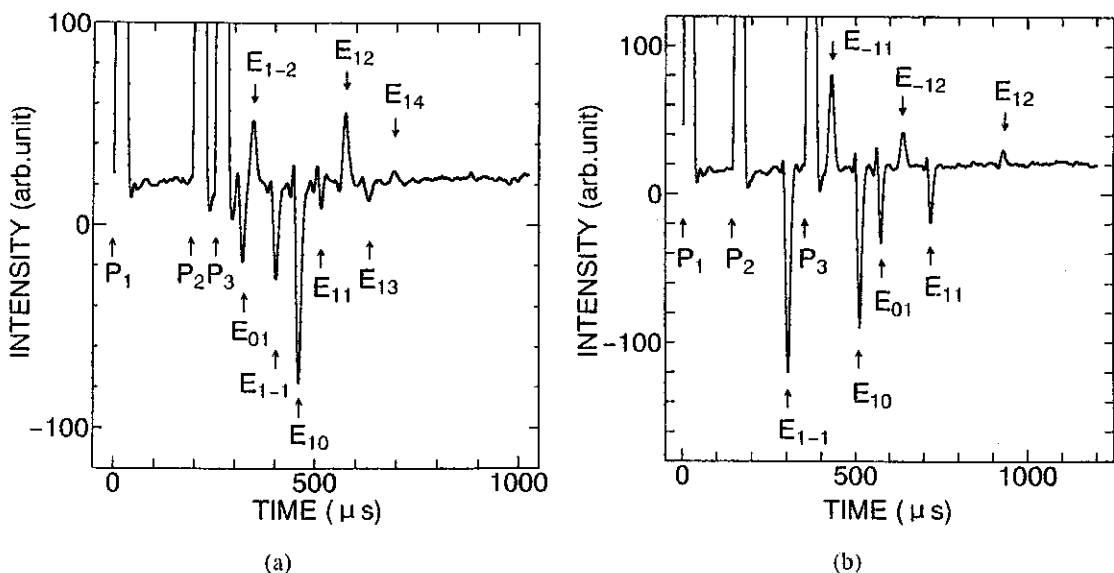


図1 $\tau_1 > \tau_2$ の場合

$\tau_1 < \tau_2$ の場合

このように、異常なエコーの発生は既存の機構では説明できないが、発生の有無は物質とその状態および核種に強く依存する。他の試料について調べた結果を表2に示す。異常なエコーが NaCl においても水溶液中では消失し NbS₂では現れないことは、その出現に核四重極相互作用を凌ぐ双極子相互作用が必要であることを暗示している。

詳しく調べると n_1 は -1 と 1 だけに限られることが分かった。また n_2 は -4 から 6 まで観測できた。このことからエコーは通常のエコーも含め、3番目のパルスから前後 τ_1 だけ離れた時刻で

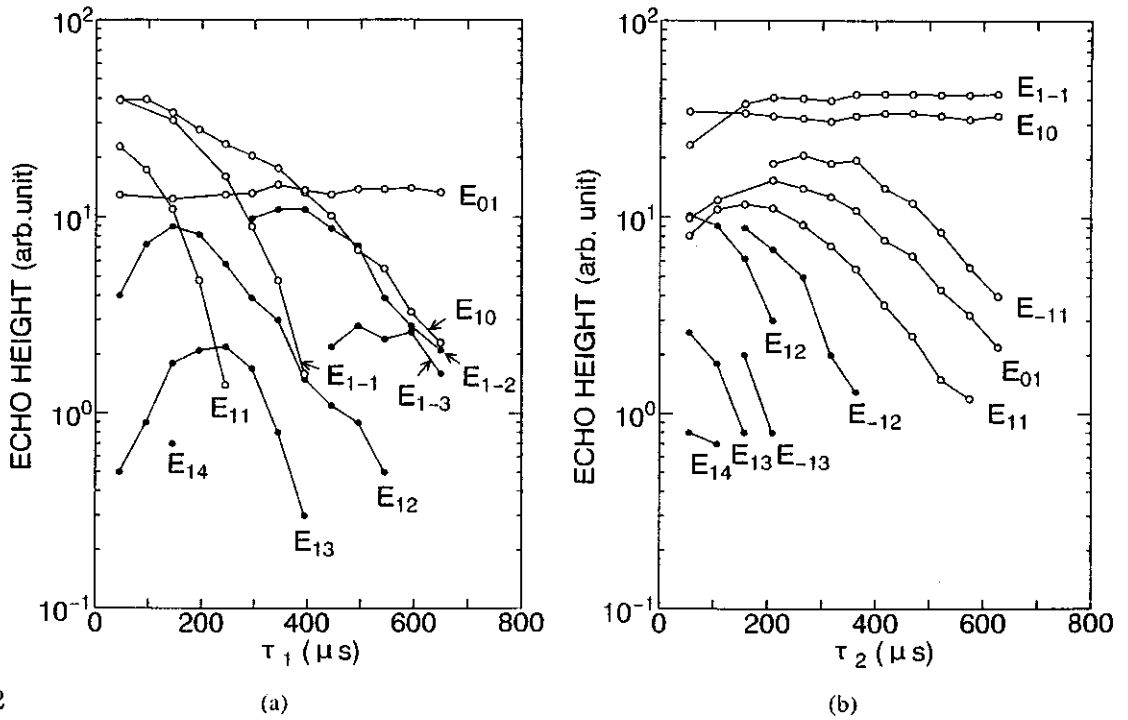


図2

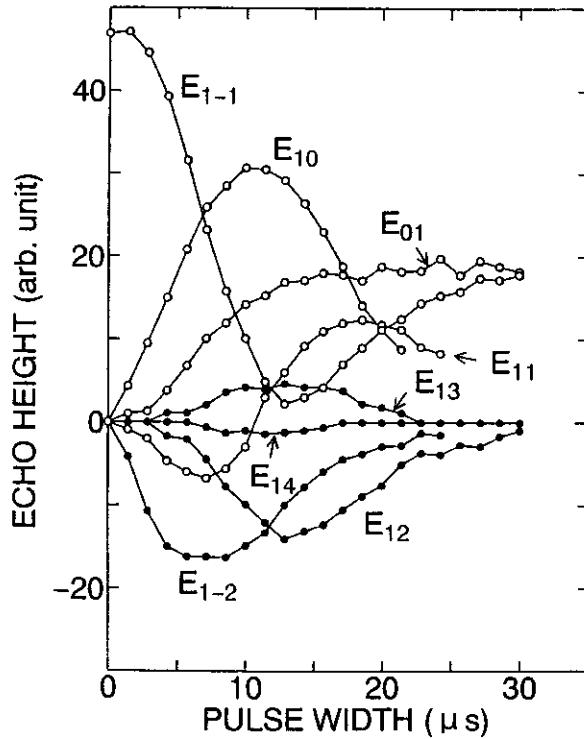


図3

中心に τ_2 の間隔で現われると考えられる。何らかの相互作用の高次の効果なのかもしれない。磁場勾配中のエコーの観測においては

$$(\pi/2)_x - [\tau - (\pi/2)_x - \tau - \text{echo}]_n$$

のような多重パルスがよく使われるが、この場合は異常なエコーが次々と発生しても、次々と発生する通常のエコーが重なってしまい分離して観測されない。多分これが、ありふれた試料を単に磁場勾配中に置くだけで十分強い信号として出るにも拘らず、異常なエコーが今迄見落とされてきた原因である。

大きな磁場勾配中 NMR は医療用に MRI として急速に普及しているので、その発生機構の解明は急を要する。実験結果を説明できるモデルの構築が待たれる。古典的ベクトルモデルでは説明できず、コヒーレンスを正しく扱える量子論的密度行列による計算が必要と思われる。(学会発表 1、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

核四重極結合定数は一般に温度とともに減少するが、 $\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{3-x}\text{Se}_{10}$ のメスバウアー効果の四重極分裂は大きな正の温度依存性を示すことが見出されていた。しかしその機構は永いこと未解決であった。一方核四重極共鳴において遷移金属化合物のあるものに対しては正の温度依存性が知られ、d 軌道を使った π 結合によって説明された。この理論を $\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{3-x}\text{Se}_{10}$ のメスバウアー効果にも適用し正の温度依存性を説明することを試みた。X 線構造解析と帯磁率の測定から Fe 原子は 3 価の low

表 1

Echo	Height
E_{1-1}	$\cos^2(\alpha_3/2) \sin^2(\alpha_2/2) \sin \alpha_1 \exp(-2\tau_1/T_2)$
E_{10}	$(1/2) \sin \alpha_3 \sin \alpha_2 \sin \alpha_1 \exp(-2\tau_1/T_2 - \tau_2/T_1)$
E_{-11}	$-\sin^2(\alpha_3/2) \sin^2(\alpha_2/2) \sin \alpha_1 \exp(-2\tau_2/T_2)$
E_{01}	$\sin^2(\alpha_3/2) \sin \alpha_2 [M_z(\tau_1)/M_0] \exp(-2\tau_2/T_2)$
E_{11}	$\sin^2(\alpha_3/2) \cos^2(\alpha_2/2) \sin \alpha_1 \exp[-2(\tau_1 + \tau_2)/T_2]$

表 2

Substance	State	Nucl.	ESE	T_1 (s)	T_2 (μ s)	T_2^* (μ s)	
NaCl	poly-crystal	^{23}Na	Obs	16.5	330	102	
	powder	^{23}Na	Obs	-	-	-	
	in oil	^{23}Na	Obs	-	-	-	
	aq. sol.	^{23}Na	Not	0.031	31000	510	$D = 1.3 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$
NaI	powder	^{23}Na	Obs	7.1	530	130	
	powder	^{127}I	Not	0.0053	550	11	
Na_2SO_4	powder	^{23}Na	Obs	29, 4.6	690	26	$e^2Qq = 2.6 \text{MHz}^a)$
$\text{Na}_{0.9}\text{WO}_3$	powder	^{23}Na	Not	6.8, 1.3	1400	125, 63	$e^2Qq = 1 \text{MHz}^b)$
LiF	powder	^7Li	Not	9.0	56	19	
H_3PO_4	aq. sol.	^{31}P	Not	2.6	23000	400	$D = 6.1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$
NbS_2	powder (77K)	^{93}Nb	Not	~ 0.01	800	2	$e^2Qq = 59 \text{MHz}^c)$
Nb	powder (77K)	^{93}Nb	Not	~ 0.001	48	7	

spin state にあると考えられ、 d_x 軌道の 1 コのホールは電場勾配に $(4/7)\langle r^3 \rangle_{sd}$ の寄与をしている。Se と π 結合をすると p 電子の一部がこのホールを埋めるため寄与は小さくなるが、熱振動で π 結合が弱くなるとこの寄与が復活するので電場勾配、したがって結合定数が大きくなる。関係するパラメータの値のとり方によっては正の温度依存性の程度も十分説明し得ることが分った。パラメータの値の妥当性についての検討と他の機構による説明の可能性のチェックが今後の課題である。(学会発表2)

(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 に代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うことが分かった。(物質工学系との共同研究)

<論文>

- 1) N. Okubo: Extraordinary Stimulated Echoes in a Large Magnetic Field Gradient
Phys. Lett. A 280, 221-226 (2001).

<学会発表>

- 1) 大久保宜昭: 磁場勾配中の異常なスピン・エコー、日本物理学会、2000 年秋。
- 2) 鈴木隆司、大久保宜昭: $\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{3-x}\text{Se}_{10}$ の四極子分裂の温度変化、日本物理学会、2001 年春。