

Ⅶ-3 固体光物性グループ

教授	福谷博仁
講師	東山和幸
助手	大久保宣昭
大学院生	(7名)

【1】光電子分光法による金属表面-吸着子系の研究 (福谷、東山)

銀表面上のエチレン部分酸化は、重要な中間物質エチレンオキシドを選択的に生成する表面反応であり、工業プロセスとしての重要性のみならず触媒の基礎科学的興味から多くの研究がされてきた。反応機構と関連し、酸化反応に関与する酸素が分子状酸素か原子状酸素かは選択度を左右する重要な研究課題である。近年は原子状酸素説が有力で、吸着の度合いの異なる2種類の酸素原子の存在が示唆されていた。Ag (110) 表面上の吸着酸素原子はこれまで1種類であるとされてきたが、最近我々は構造、電子状態の異なる2種類の原子状酸素があることを発見し、物理学会表面分科で発表してきた(1995、1996年)。これまで知られていた酸素は、Ag (110) 表面上で(001)方向のAg-O-Ag鎖を形成し吸着量が0.5モノレイヤーで2x1相となる。一方我々が新たに見いだした酸素は(1 $\bar{1}$ 0)方向にAg-O-Ag鎖を形成し同じ吸着量で1x2相となり、2x1相とは電子状態、構造が全く異なる。我々はこれを角度分解光電子分光スペクトル測定から明らかにしつつある。2つの相は酸素暴露時の銀表面温度をわずかに違えることにより生成されるがメカニズムの詳細は明らかでない。またエチレンオキシド生成の選択性の相違も明らかでない。(学位論文1、講演1、5)

【2】走査トンネル顕微鏡 (STM) による K/Pd(110)、Si/Ge(001) 系の研究 (東山、福谷)

K/Pd(110) 系：Pd(110) 表面に酸素を吸着させると、 $\langle 110 \rangle$ 最密方向に沿って選択的に Pd 原子列が消失することが知られている (missing row; MR)。しかし、MR生成がPd-O相互作用に由来するのか、あるいは異種原子の吸着に伴う一般的な現象なのか不明である。そこで、酸素と化学的に異なる性質を示すアルカリ原子 (K, Cs) によって誘起される表面再構成を STM で観察した。またX線光電子分光法 (XPS) を用いてK被覆率を見積もった。図1にK誘起(1x3)構造の原子像を示す。結果をまとめると：

- 1) 基板温度 (TS) = 室温・500℃において、K, Cs 双方とも MRを生成する、
- 2) TS \geq 300℃ では、(1x3), (1x2) (for K), (1x2) (for Cs) 秩序構造が生じる、
- 3) (1x3), (1x2)構造のK被覆率は共に10%以下である。

特に3)は、Kが長距離秩序を持たず、lattice gas 的な振る舞いをしていることを示唆している。(講演3)

Si/Ge(001) 系：Ge/Si 界面の性質を理解する上で、薄膜成長の初期過程の研究は重要である。これまでに、1) GeはSi(001)基板上で層状成長する、2) Ge層とSi(001)基板双方にダイマー欠損が生成されることがわかっている(論文1)。しかし、Ge/Si(001)に見られる不完全なエピタキシャル成長がGe/Si界面の性質なのか、あるいはSi(001)基板に固有な振る舞いなのか不明である。そこで、反転系Si/Ge(001)の初期成長過程をSTMとXPSを用いて研究し

た。図2は種々のSi 吸着量におけるSTM 像である。結果のまとめを以下に示す： 8-11

	Si/Ge(001)	Ge/Si(001)
巨視的形態	島状成長	層状成長
微視的形態	ダイマー化	ダイマー化
ダイマー欠損	列に平行	列に垂直
臨界膜厚	あり	なし

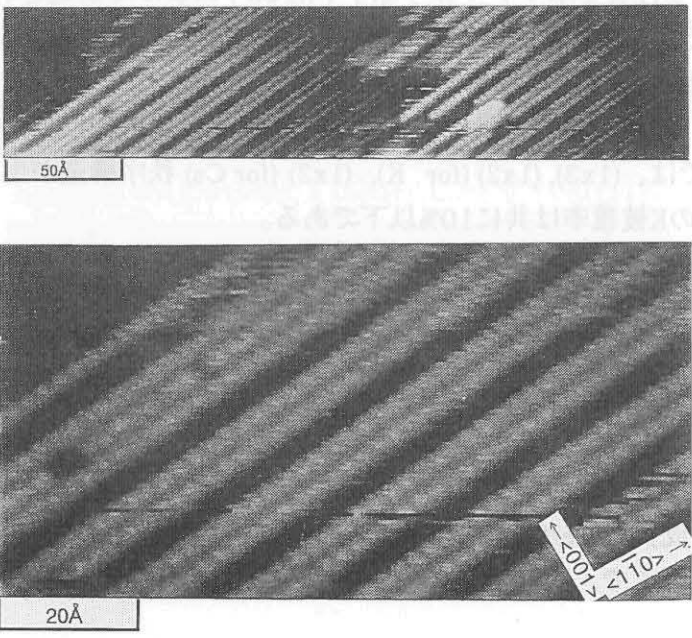
巨視的形態の違いは表面エネルギー γ の違い $\gamma(\text{Si}) > \gamma(\text{Ge})$ によって定性的に理解でき、ダイマー化はエネルギー利得（理想表面に対して1.5eV）の結果である。また、ダイマー欠損生成のメカニズムとして、格子不整合(4.2%)による歪みエネルギーの緩和が考えられる。（学位論文3、論文10、講演4）

【3】 高エネルギー研、電総研との共同研究（福谷）

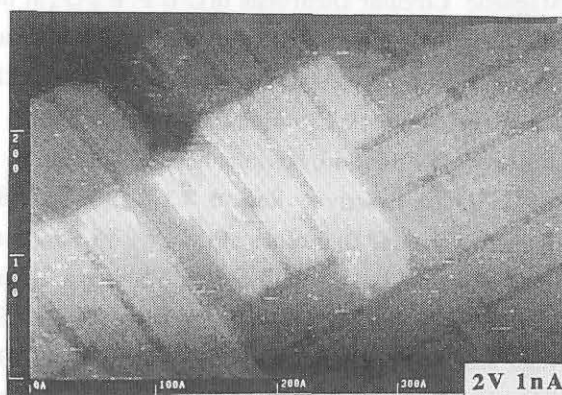
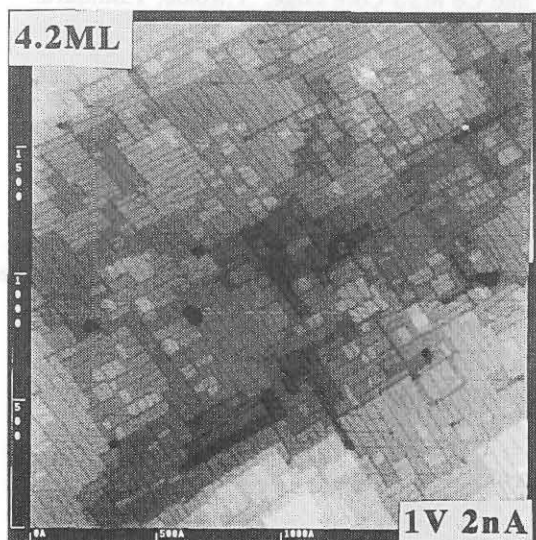
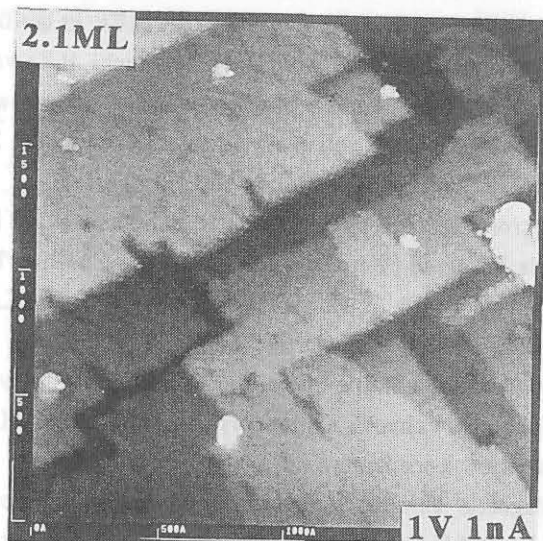
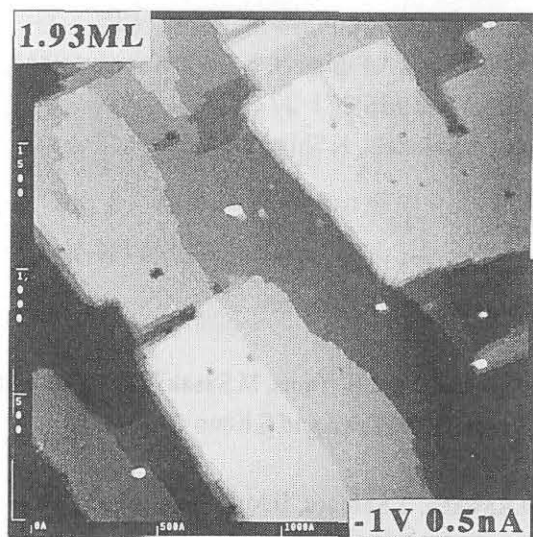
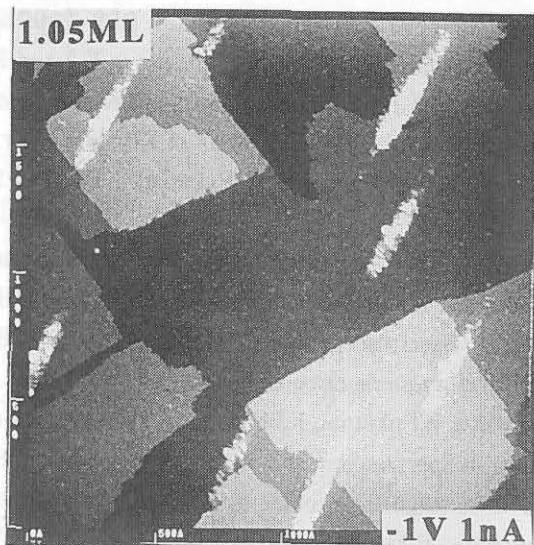
内殻吸収磁気円二色性分光（MCD）による磁性体、磁性多層膜の研究を高エネルギー研と共同で進めている。3d遷移金属カルコゲナイド（ CoS_2 , Fe_7S_8 , Fe_7Se_8 ）は強磁性、フェリ磁性物質であるが、Co, Feの2p、3p内殻吸収MCDを測定し、磁気モーメントに対する軌道角運動量、スピン角運動量の寄与をそれぞれ決定することができた。各モーメントの大きさ及びMCDシグナルの解析から、スピンを分解した状態密度をそれぞれの物質について求めた。（論文1～7、講演2）

電総研との共同研究との共同研究では、 SrTiO_3 などの電子状態、表面構造を光電子分光、STMで調べた。（110）表面を真空中で熱処理することにより生ずる酸素欠損表面では（111）マイクロファセットが生成されることをSTMで確認し、光電子分光もこれを支持する結果を得た。（学位論文2、論文15）

K/Pd(110)-(1x3) の原子像（下図は上図の拡大図）



Si/Ge(001) : 高温 (380°C) 成長



ダイマー列欠損によって細分化された Si の島欠損が 4 - 6 列毎に生成される

〈論文〉

1. A Core-level magnetic-circular-dichroism study of an Fe single crystal, Fe-Pt alloys, and an Fe/Pt multilayer : T.Koide, T.Shidara, Y.Yamaguchi, A.Fujimori, H.Fukutani, N.Nakajima, T.Sugimoto, T.Katayama and Y.Suzuki, Phys.Rev. B53 (1996), 8219-8222
2. Magnetic circular dichroism of excitons in K I and Rb I : T.Koide, H.Kawabe, T.Shidara, H.Miyauchi, N.Nakajima, K.Iio and H.Fukutani, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 78(1996) 295-298
3. Magnetic circular dichroism study of KBr and RbBr excitons : H. Kawabe, T. Shidara, T. Koide, H. Miyauchi, N. Nakajima and H. Fukutani, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 78(1996) 247-250
4. Magnetic circular dichroism in CoS_2 at the Co $L_{2,3}$ and $M_{2,3}$ core edges : H.Miyauchi, T. Koide, T.Shidara, N.Nakajima, H.Kawabe, K.Yamaguchi, A.Fujimori, H.Fukutani, K.Iio and T.Miyadai, J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena 78 (1996)255-258
5. Core-level magnetic circular dichroism in Fe_7S_8 and Fe_7Se_8 : H. Miyauchi, T. Koide, T.Shidara, N.Nakajima, H.Kawabe, H.Fukutani, K.Shimada, A.Fujimori, K.Iio and T.Miyadai, J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena 78 (1996)259-262
6. Core-level magnetic circular dichroism in Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 : T.Koide, T.Shidara, K.Yamaguchi, A.Fujimori, H.Fukutani, N.Kimizuka and S.Kimura, J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena 78 (1996)275-278
7. Core-level magnetic circular dichroism in Co/Pt multilayers with varying Co-layer thicknesses : N.Nakajima, T.Koide, T.Shidara, H.Miyauchi, H.Kawada, H.Fukutani, A.Fujimori, K.Iio, T.Katayama and Y.Suzuki, J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena 78 (1996)271-274
8. Spin polarization of valence band satellites of nickel : K.Ono, A.Kakizaki, K.Shimada, Y.Saitoh, S.Qiao, T.Ishii, K.Tanaka, T.Sendohda and H.Fukutani, J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena 78 (1996)341-344
9. Angle-Resolved Photoemission of Oxygen Chemisorbed $\text{Ni}(110)$; $(2 \times 1)\text{-O}(1/2\text{ML})$ and $(3 \times 1)\text{-O}(2/3\text{ML})$: A.Yamane, K.Suzuki, R.Ozawa, K.Higashiyama and H.Fukutani, Surface Science 365 (1996) 248-254
10. Existence of a Stable Intermixing Phase for Monolayer Ge on $\text{Si}(001)$; H.W.Yeom, M.Sasaki, S.Suzuki, S.Sato, S.Hosoi, M.Iwabuchi, K.Higashiyama, H.Fukutani, M.Nakamura, T.Abukawa and S.Kono Surface Science Letters (in press)
11. Magnetic Circular Dichroism in KI and RbI: T.Koide, H.Kawabe, T.Shidara, H.Miyauchi, N.Nakajima, K.Iio and H.Fukutani, Photon Factory Activity Report # 13(1995) p225
12. Magnetic Circular Dichroism in CoFe_2O_4 at the Fe and Co $M_{2,3}$ Core Edge; T.Koide, T.Shidara, K.Yamaguchi, A.Fujimori, H.Fukutani and N.Kimizuka Photon Factory Activity Report # 13(1995) p228
13. Core-Level Magnetic Circular Dichroism in Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 ; T.Koide, T.Shidara, K.Yamaguchi, A.Fujimori, H.Fukutani, N.Kimizuka and S.Kimura Photon Factory Activity Report # 13(1995) p358
14. Magnetic Circular Dichroism at the Co $L_{2,3}$ Edges in Co/Pt Multilayers with Varying Co Layer Thicknesses; N.Nakajima, T.Koide, T.Shidara, H.Miyauchi, H.Fukutani, A.Fujimori, K.Iio, T.Katayama and Y.Suzuki, Photon Factory Activity Report # 13(1995) p374
15. Angle-resolved photoemission study of $\text{SrTiO}_3(100)$ and (110) surfaces ; Y.Haruyama, S.Kodaira, Y.Aiura, H.Bando, Y.Nishihara, T.Maruyama, Y.Sakisaka and H.Kato, Physical Review B53(1996) 8032-8035

〈学位論文〉

1. 小澤亮：The Electronic Structures of the Oxygen Adsorbed Surface by Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy; Cu(110), Ni(110) and Ag(110)
筑波大学大学院博士課程 物理学研究科博士論文 1997年3月
2. 春山雄一：Surface Geometric and Electronic Structures of Titanium Oxides : Undoped and Doped SrTiO₃, BaTiO₃
筑波大学大学院博士課程 物理学研究科博士論文 1997年3月
3. 岩渕美保：Ge(001)におけるSiの成長過程に関する研究—STM, XPS, LEED—
筑波大学大学院修士課程 理工学研究科修士論文 1997年3月

〈講演〉

1. 小澤亮、関馬大一郎、福谷博仁；Ag(110)p(2x1)-Oの角度分解光電子分光
日本物理学会（1996年10月）
2. 中島伸夫、小出常春、設楽哲夫、宮内洋司、福谷博仁、藤森淳、飯尾勝紀、片山利一、鈴木義茂；Co/Pt 多層膜のCo L23吸収端磁気円二色性
日本物理学会（1996年10月）
3. 江上明宏、東山和幸、福谷博仁；Pd(110)の常温STM観察Ⅲ：K吸着表面の観察、
日本物理学会（1996年10月）
4. 岩渕美保、東山和幸、細井真也、久保敦、伊藤公平、福谷博仁；Si/Ge(001)のSTM, XPS, LEED、日本物理学会（1997年3月）
5. 関馬大一郎、小澤亮、中溝英之、福谷博仁；Ag(110)酸素吸着表面の相図、
日本物理学会（1997年3月）



【4】磁気共鳴による物性研究 (大久保宜昭)

(1) $\text{AlBr}_3\text{-GIC}$ の ^{27}Al -NMR

合成法とX線解析から組成は $\text{C}_9\text{AlBr}_3\cdot\text{Br}_2$ のステージ1と考えられる試料について、磁場を変えて調べたところ以前と矛盾する結果が得られたので、4.7Tで詳しく調べなおした。スピンエコーの波形は図1-1のように幅の狭い部分 I と広い部分 II から成り、試料に二つの成分があることを示している。これは図1-2のようにエコーの減衰が二つの T_2 によって支配されていることから裏付けられ、その成分比は観測する周波数に依存する。図1-3 に示したように intercalation によって T_1 はかなり短くなり単一指数関数的緩和からの外れも顕著になる。図1-4において GIC のスペクト

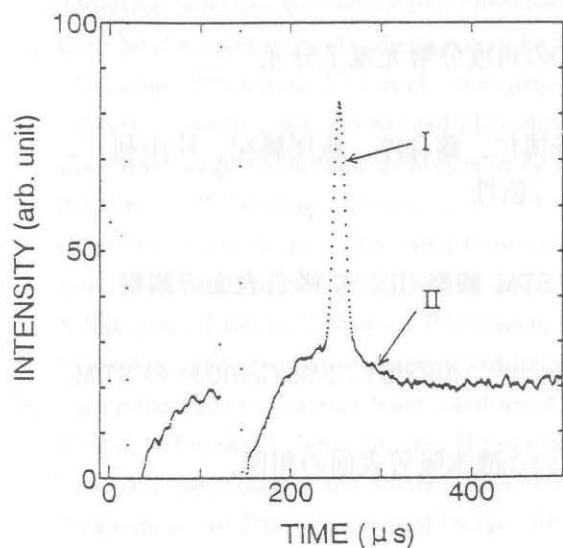


図1-1

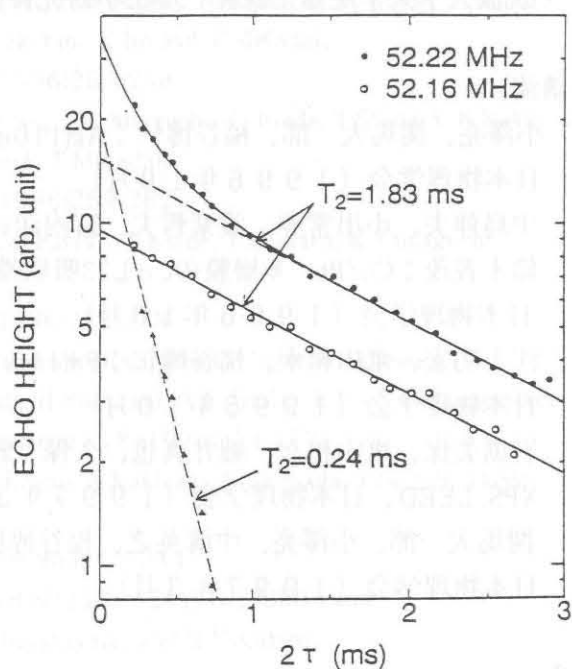


図1-2

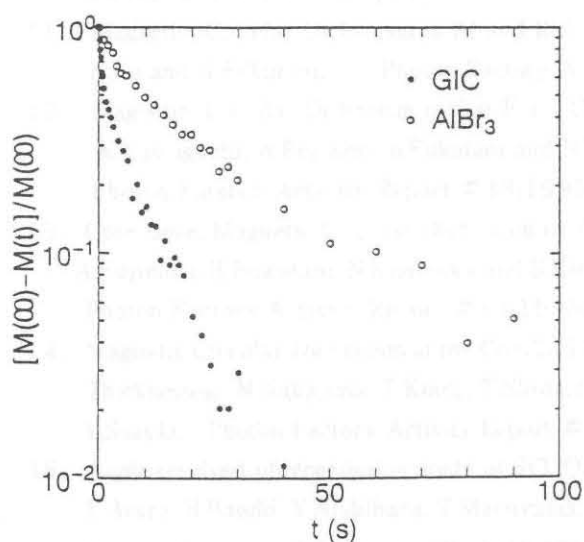


図1-3

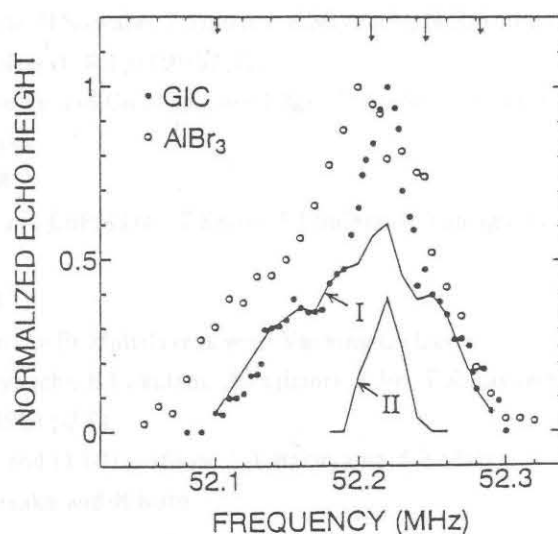


図1-4

Compound (Component)	T_1 (s)	T_2 (ms)	T_2^* (μ s)
GIC(I)	8.3	1.83	6
GIC (II)	0.5	0.24	31
AlBr_3	16	1.7	3.5

表1-1

ルは、図1-2の周波数依存性を利用すると二つの成分 I, II に分けることができる。 AlBr_3 は二量体構造をとるので、 AlBr_4 四面体の中でも Al 核での電場勾配は大きく、そのスペクトルは四重極相互作用の2次摂動による広がりを見せているが、GICの成分 II にはかなりの narrowing が見られる。これは、intercalant の一部が Br_2 の存在の下でグラファイト層から電子の供給を受け AlBr_4^- イオンとなり対称性がよくなったためと考えられる。そのようなイオンの生成は他の GIC でも報告されている。一方、スペクトル I は大部分の intercalant が元の構造を保っていることを示している。この結果は、アクセプター型の GIC では分子の一部がイオン化し残りは中性のままイオン間でスペーサーとして働くというモデルを支持する。しかし表 1-1 のような、 T_1 および成分 II の T_2 の減少を説明するためには動的モデルが必要である。GIC の中で intercalant が異なる振る舞いをする二つの成分からなることを NMR で初めて示した報告である(論文4)

(2) ゼオライト NaY 中の Na クラスターの NMR

ゼオライトにドーブされたアルカリ金属は Na_4^{3+} クラスターとなって β ケージと呼ばれる空洞に入り相互作用により金属状態になるとされる。これを確かめるために ^{23}Na -NMR を調べた。図 2-1 に示すように、スペクトルはシフトがないときの共鳴周波数 ν_0 を中心とし、金属 Na のナイト・シフトに対応する位置には信号は残らない。緩和率 T_1^{-1} の温度依存性は図2-2 のようにドーブ前とは大きく変わる。ドーブ前は高温で T^2 に近づく温度依存性を示すので、緩和はラマン過程を通して

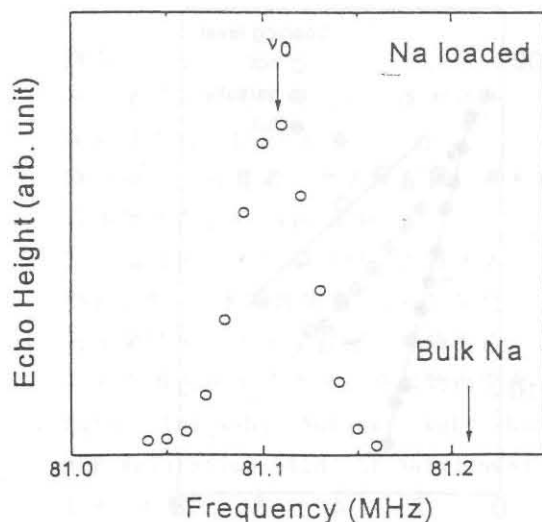


図2-1

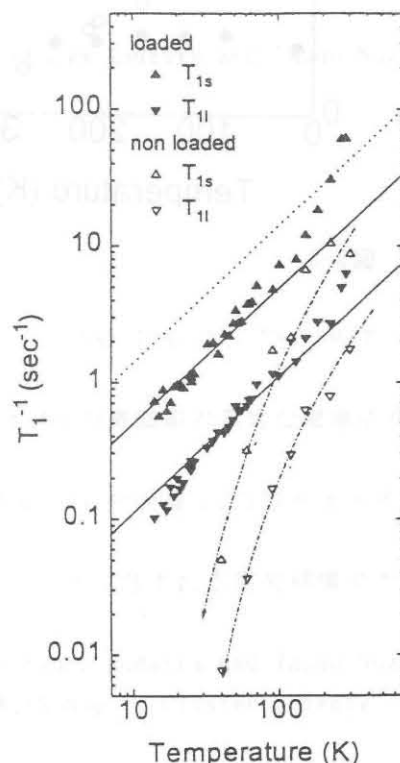


図2-2

のフォノンとの相互作用によると考えられるが、ドーピング後は低温で T_1 の Korringa 型の温度依存性を示すので、伝導電子とのフェルミ接触相互作用によると考えられる。しかしナイト・シフトがほとんどないにも拘らず T_1^{-1} の値は金属 Na の値 (図中の点線) の $1/3$ にも達する。これは伝導帯が p 軌道からなることを暗示している。120 K より高温では温度依存性は強くなる。局所場の揺動に対して Arrhenius 型の温度依存性を仮定すると、680K という活性化エネルギーが得られるが、NaY の Na に対して報告されている数千度という値よりかなり低く、 β ケージ内での Na_4^{3+} クラスターの運動に対応するものと考えられる。

T_2 の温度依存性にも特徴的な振る舞いが見られる (図2-3)。磁化曲線、緩和時間 T_1 、 T_2 のドーピング量に対する依存性も調べられた (図2-4、2-5)。化学分析との比較を予定している。(論文2, 3、講演 1, 3, 4-6)

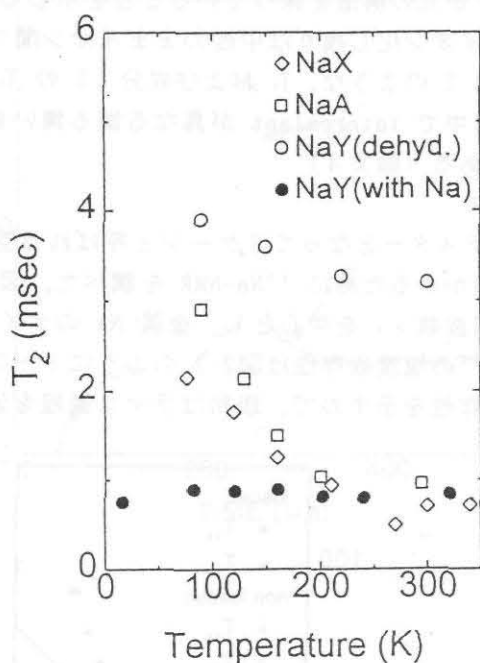


図2-3

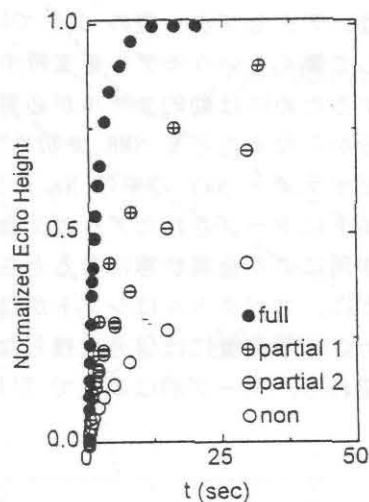


図2-4

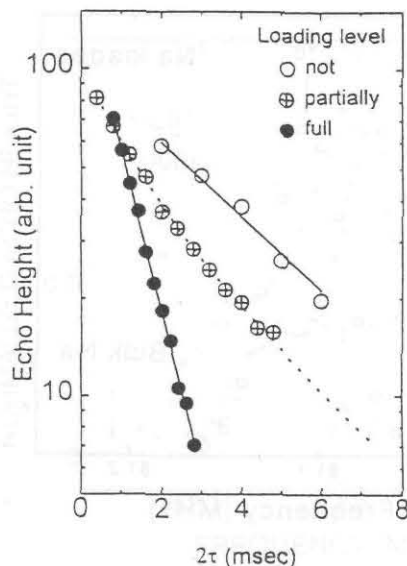


図2-5

(3) Na_xWO_3 における ^{23}Na -NMR

Na_xWO_3 の ^{23}Na -NMRでいくつかの異常が見られたが、特に多重エコー(図3-1)について詳しく調べた。大きな電場勾配があるときや磁性体において多重エコーが観測されるが、固体 ^3He においては大きな核磁化の非線形効果として多重エコーが発生する。 Na_xWO_3 の場合強い磁場勾配の中で実質的に固体 ^3He と同じ状況になるため多重エコーが発生したと考えられるが、定量的解析を進めている。

(学会発表2)

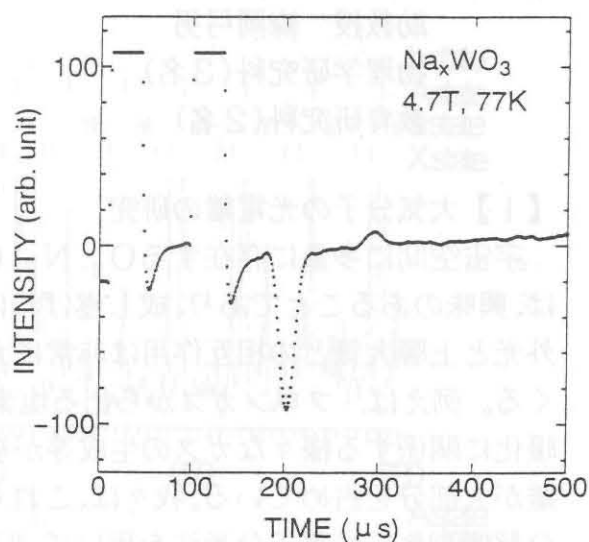


図3-1

(論文)

1. Noriaki Okubo, Mutsuo Igarashi and Ryoza Yoshizaki:
Relaxation of ^{27}Al NMR in Aluminium Tribromide due to Raman Process
Z. Naturforsch. 51a (1996) 277-282.
2. Mutsuo Igarashi, Noriaki Okubo, Shuichi Hashimoto, Ryoza Yoshizaki and Deok Joon Cha:
 ^{23}Na Spin-Lattice Relaxation Measurements in Dehydrated Na-X Zeolite
Z. Naturforsch. 51a (1996) 657-661.
3. Mutsuo Igarashi, Noriaki Okubo, Ryoza Yoshizaki, Tetsuya Kodaira and Yasuo Nozue:
NMR of Na Clusters in Zeolite NaY
Trans. Mater. Research Soc. Japan 20 (1996) 482-485.
4. Noriaki Okubo and Mutsuo Igarashi:
Phys. Letters A, in press.

(講演)

1. 五十嵐睦夫、大久保宜昭、橋本修一、吉崎亮造：ゼオライト NaX における ^{23}Na -NMRの T_1 、日本物理学会、1996 年春。
2. 時田裕文、植寛素、大久保宜昭、青木孝義、鈴木隆司： NaWO_3 の帯磁率の異常な磁場依存性、日本物理学会、1996 年秋。
3. 五十嵐睦夫、大久保宜昭、吉崎亮造、小平哲也、野末泰夫：Na を吸着したY型ゼオライトの ^{23}Na -NMR、日本物理学会、1996 年秋。
4. 五十嵐睦夫、大久保宜昭、吉崎亮造、小野田義人：ゼオライトに含まれる電荷補償カチオンの低温ダイナミクス、日本物理学会、1996 年秋。
5. Mutsuo Igarashi, Noriaki Okubo, Ryoza Yoshizaki, Tetsuya Kodaira and Yasuo Nozue:
NMR Relaxation Study of NaY loaded with Na, NAIR Workshop on Cluster Science,
1997 年春。
6. 五十嵐睦夫、大久保宜昭、吉崎亮造、小平哲也、野末泰夫：Na を吸着させた Y 型ゼオライトの ^{23}Na -NMR の緩和、日本物理学会、1997 年春。