Ⅶ－３　固体物性グループ

教授　　福谷博仁
講師　　東山和幸
助手　　大久保宣昭
大学院生　　（５名）

［１］光電子分光法による金属表面ー吸着子相互作用の研究（福谷）

表面反応の研究の観点から、f.c.c.遷移金属の（１１０）表面の酸素吸着系、Ｐｄ／Ｏ，Ｃｕ／Ｏ，Ｎｉ／Ｏ，Ａｇ／Ｏの電子状態、金属ー吸着子相互作用を角度分解光電子分光法で調べてきた。平成９年度はＮｉ／Ｏ，Ａｇ／Ｏについて研究した。

（Ａ）Ａｇ（１１０）表面に化学吸着する酸素原子は２種類あり、一つは（００１）方向にAg-O-Ag鎖を形成し（２ｘ１）相となり、他の一つは（１ｘ２）相を形成する。これまで（１ｘ２）相の電子状態を明らかにし、表面構造を決定する試みを行ってきた。（１ｘ２）相の構造決定には、構造モデルに基づくLCAO電子状態と実験値の比較で行い、LCAOパラメターは既に構造が知られている（２ｘ１）相のLCAO電子状態と実験値との比較から得ている。本年度はLCAOパラメターをさらに精度良く得るために、清浄な（１１０）表面および酸素吸着（２ｘ１）ーO表面の電子状態を角度分解光電子分光法で調べた。清浄表面の角度分解光電子分光スペクトルは、バルクバンドのLCAOパラメターをもちいた計算でよく再現された。酸素吸着表面のスペクトルの解析にはAg-O相互作用をとりいれて行っている。（学位論文２、論文６，７）

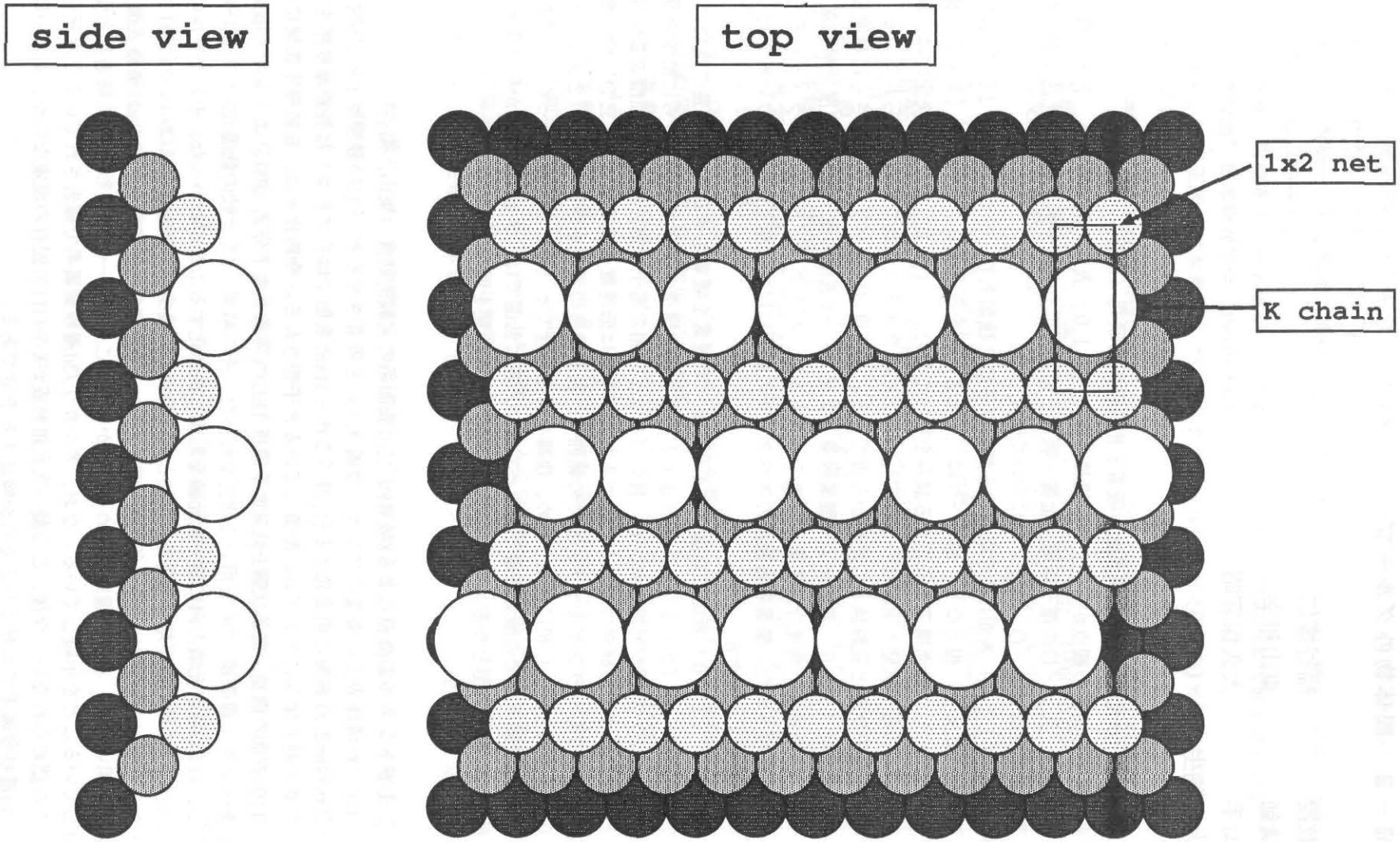
（Ｂ）Ｎｉ（１１０）表面に高温（約４００度）で酸素を吸着させると、暴露量の増加にともない（３ｘ１）Ｌ－＞（２ｘ１）Ｌ－＞（３ｘ１）Ｈと表面構造が変化するが、さらに酸素を暴露すると再び（２ｘ１）Ｈ相が形成され、Ｌ，Ｈの（２ｘ１）相の電子状態、構造、表面酸素量が同じであることを、これまでの研究で明らかにしてきた。本年度は低速電子線回折（ＬＥＥＤ）で、酸素暴露量が約２０００Ｌ（ラングミュア）までの範囲で、表面構造の変化を研究した。（２ｘ１）Ｈ相は約１００Ｌで、（３ｘ１）相に変化し始め、複雑な構造を経てｃ（４ｘ２）相となった。この結果は低温（１５０度以下）での酸素吸着と異なっており、特に低温では（３ｘ１）Ｈ相から（９ｘ５）相となり最終的に酸化表面となる。今後は光電子分光で電子状態を明らかにする。

［２］走査トンネル顕微鏡によるK吸着Pd(110)表面系の実験的研究（東山、福谷）

Pd(110)1x1清浄表面に微量のアルカリ金属(K,Cs)を吸着させると、<110>最密原子列が選択的に消失した(1xn)(n=2,3)表面に相変化する[1,2]。これら(1xn)表面では、アルカリは長距離秩序を持たず、消失した原子列の窪みにランダムに配置していると予想される。今回我々は、高被覆率領域におけるK吸着Pd(110)表面の構造・電子状態を低速電子回折(LEED)、X線光電子分光(XPS)、エネルギー損失分光(ELS)、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて研究を行った。その結果、Kを比較的低温(25-C ~ 300-C)で吸着させると、<110>最密充填方向に擬一次元鎖を形成し秩序化することがわかった。そのモデルの概略を下図に示す。Kの最近接距離は吸着量の増加と共にわずかに減少し、飽和量でほぼバルクの値に等しくなる。また、近接したK鎖間には特に相関は存在しない。吸着前の初期状態として(1x1)清浄表面とK誘起(1x2)表面を用いたが、有意な違いは認められなかった。これは擬一次元鎖形成がKの吸着量と温度のみに依存していることを示唆している。なお、アルカリ/3d遷移金属系で報告されている二次元合金化は今のところ認められない。今後、この擬一次元鎖形成がK/Pd(110)固有の現象なのか、あるいは他のアルカリ/4d遷移金属系でも起こりえるのか検証する予定である。

[1]1994年日本物理学会秋の分科会　　[2]1996年日本物理学会秋の分科会

Structural model for K/Pd(110)1x2



［3］高エネルギー研との共同研究（福谷）

内殻吸収磁気円二色性（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研究している。内殻吸収エネルギーは元素によって特有な値をもつので、内殻吸収磁気円二色性はelement-specificである。この特長を利用して、３ｄ遷移金属カルコゲナイド（CoS_2，Fe_7S_8など）のＣｏ，Ｆｅの２ｐ，３ｐＭＣＤを測定し、磁性に関与する３ｄ価電子帯のスピン磁気モーメントを決定した。

ＭＣＤスペクトルの解析、スピン磁気モーメントからスピン分解の状態密度をえることができた。スピン分解状態密度は、スピン分解光電子分光から通常得られているが、今回の研究により内殻吸収磁気円二色性分光法からも得ることができることを示した。（学位論文１、論文２－５，８）

〈論文〉

1) Existence of a Stable Intemixing Phase for Monolayer Ge on 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 381(1997) L533-L539

2) 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

3) Magnetic Circular Dichroism in$CoFe_2O_4$at the Fe and Co M23 Core Edge; T.Koide, T.Shidara, K.Yamaguchi, A.Fujimori, h.Fukutani and N.Kimizuka
Photon Factory Activity Report #13(1995) p228

4) Core-Level Magnetic Circular Dichroism in Fe304 and CoFe204; T.Koide, T.Shidara, K.Yamaguchi, A.Fujimori, H.Fukutani, N.Kimizuka and S.Kimura
Photon Factory Activity Report #13(1995) p358

5) Magnetic Circular Dichroism at the Co L_{23} 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

6) Electronic Structure Investigation of Ag(110)/1x2-0 Surface; R.Ozawa, Y.Gunnji, D.Sekiba, H.Nakamizo, H.Fukutani
presented in 7th Int.Conf.on Electron Spectroscopy (Chiba, Sep,1997)
Journal Ekectron Spectroscopy and Related Phenomena 88-91(1998)717

7) Oxygen adsorption site of Pd(110)c(2x4): analysis of ARUPS compared with STM image; K.Yagi and H.Fukutani
submitted to Surface Science (1998)

8) Perpendicular Magnetic Anisotropy Caused by Interfacial Hybridization via Enhanced Orbital Moment in Co/Pt Multilayers:Magnetic Circular X-Ray Dichroism Study; N.Nakajima, T.Koide, T.Shidara, H.Miyauchi, H.Fukutani, A.Fujimori, K.Iio, T.Katayama, and Y.Suzuki,
submitted to Phys.Rev.Lett. (1998)

〈学位論文〉

1．物理学研究科博士論文
宮内洋司："Core-Level Magnetic Circular Dichroism Study of 3d Transition-Metal Chalcogenides"

2．物理学研究科修士論文
関場大一郎："ARUPS of clean and oxygen-adsorbed Ag(110) surface"

〈講演〉

1．八木一寿、関場大一郎、福谷博仁：" 温度制御脱離分析によるPd(110)表面の吸着と化学反応"
日本物理学会（1997年10月）

2．関場大一郎、中溝英之、福谷博仁：" Ag(110)酸素吸着表面の相図Ⅱ"
日本物理学会（1997年10月）

3．小沢亮、郡司善夫、関場大一郎、中溝英之、福谷博仁：" Electronic Structure Investigation of Ag(110)/1x2-0 Surface"
7th Int.Conf.on Electron Spectroscopy（千葉、1997年9月）

4．宮内洋司、小出常晴、設楽哲夫、中島伸夫、福谷博仁：" アルカリハライド励起 子の磁気円二色性Ⅲ" 日本物理学会（1998年3月）

5．設楽哲夫、小出常晴、中島伸夫、宮内洋司、福谷博仁、藤森惇、川崎修嗣、高野幹夫、武田保雄：" ペロブスカイト磁性酸化物La1-xSrxMn03及びSrFe1-xCox03の内殻磁気円二色性"
日本物理学会（1998年3月）

6．中島伸夫、小出常晴、設楽哲夫、宮内洋司、福谷博仁、藤森惇、飯尾勝矩、片山利一、鈴木義茂、湯浅新治：" Au/Fe-wedge/Au三層膜の内殻吸収磁気円二色性" 日本物理学会（1998年3月）

7．小出常晴、設楽哲夫、中島伸夫、宮内洋司、福谷博仁、藤森惇、竹下弘人、鈴木義茂、片山利一" 磁性ナノクリスタルの内殻磁気円二色性Ⅰ：Coドット" 日本物理学会（1998年3月）

8．江上明宏、東山和幸、福谷博仁：" Pd(110)の常温STM Ⅳ：高被覆率のK吸着表面"
日本物理学会（1998年3月）

【4】磁気共鳴による物性研究 （大久保宜昭）

（1）磁場勾配中 NMR の多重スピンエコー

NMR においては次のような多重スピンエコーが知られている。

1）核四重極相互作用による Solomon echo。

2）磁性体中でエコーが rf パルスとして働くために生ずる多重エコー。

3）固体 ^{3}He におけるように、大きな核磁化によって Larmor 周波数が変調され、強度が Bessel 関数的に振動するエコー。

我々は、大きな磁場勾配（2T/m）中の Na_xWo_3 の ^{23}Na-NMR において、$\theta-\tau-\theta$ のパルス列を加えたとき時刻 $n\tau$ （n = 2, 3, …）にエコーが現れることを見出した。NaClでも観測されたので、かなり一般的な現象と考えられる。ところが図 1-1 ように、熱平衡のスピン系にこのパルス列を繰り返し時間 $T(T<T_1)$で加える毎にエコーの数は一つずつ増えることが見出され、多重性は繰り返しによる蓄積に関係していることが明らかになった。以上のことから我々の多重エコーは上の３つとは本質的に異なるものである。

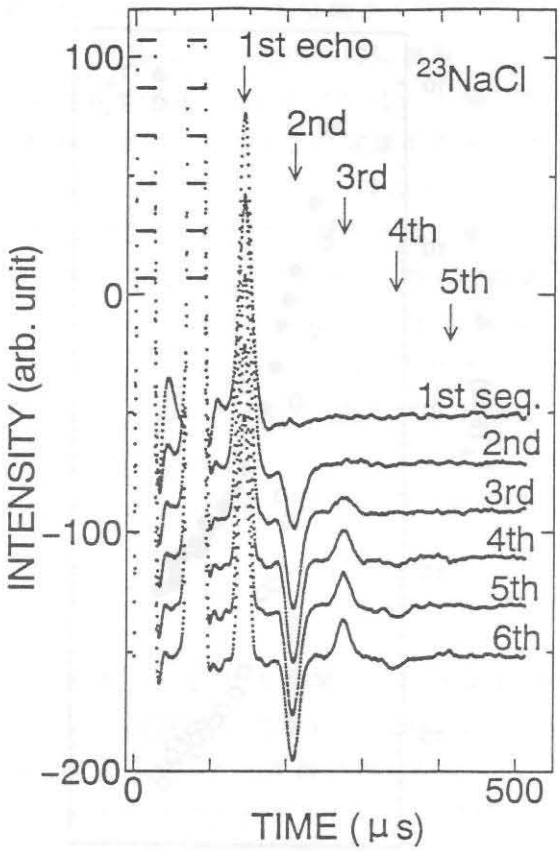


図 1-1

Hahn は、$\theta-\tau-\theta$ のパルス列の後、時刻 T に第３のパルスを加えると stimulated echo がいくつか生ずることを示し、$T+\tau$ のエコーのみが secondary echo で他は本質的に primary であると述べている。最近 STRAFI に関連して 37.5 T/m の勾配下での多重エコーが報告され、高次の primary Hahn echo と称されているが、我々の多重エコーは Hahn の secondary echoの拡張と考えられ、実際ベクトルモデルを使ってその発生を示すことができた。（講演 3）、

（2）ゼオライト の ^{23}Na-NMR

ゼオライトは、AlO_4^- と SiO_4^- の四面体が O 原子と陽イオンで結ばれた構造をもつ物質群で、いろいろな物質をβケージと呼ばれる空洞内に吸着して多様な物性を示す。特にアルカリ金属は低濃度で吸着されたときはクラスターとして振る舞い、高濃度になると金属状態になるとされている。ゼオライト Na-X と Na-Y は構造は同じであるが、Na-Y は Na を Na-X の半分しか含まない。 Na をドープした Na-Y の ^{23}Na-NMR の緩和は金属的であることを既に報告したが、その後未ドープの Na-Y の緩和を調べ Na-X と比較した。サイトが複数あるのに対応して緩和時間 T_1 も複数あるが、各 T_1^{-1} の重みは Na-X のように単純にサイト数には比例しないので、低濃度のとき Na は対称性の高いサイトを多く占めていると考えられる。これは T_2 からも裏付けられる。図 2-1 のように T_1 は高温で T^{-2} の温度依存性を示すので Na-Y の緩和もラマン過程を通してのフォノンとの相互作用によると考えられるが、図 2-2 のように Na-X と違って 80-200K に大きな山ができるので、BPP 型の緩和も重なっていると考えられる。T_1^{-1} の値

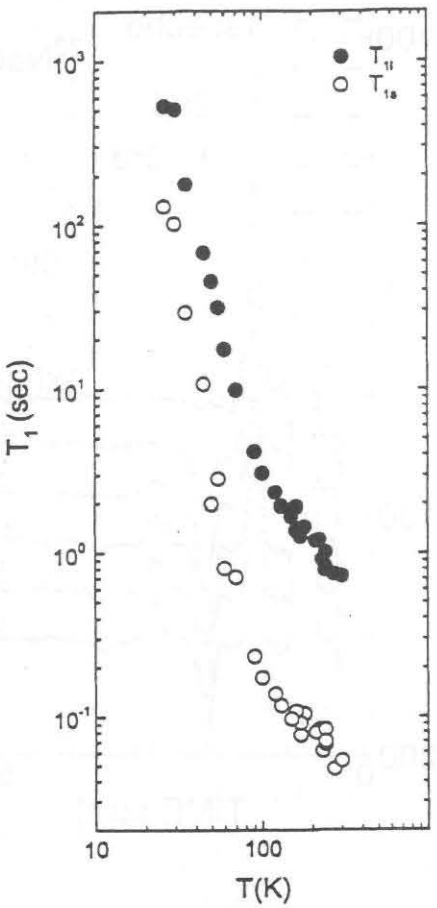


図 2-1

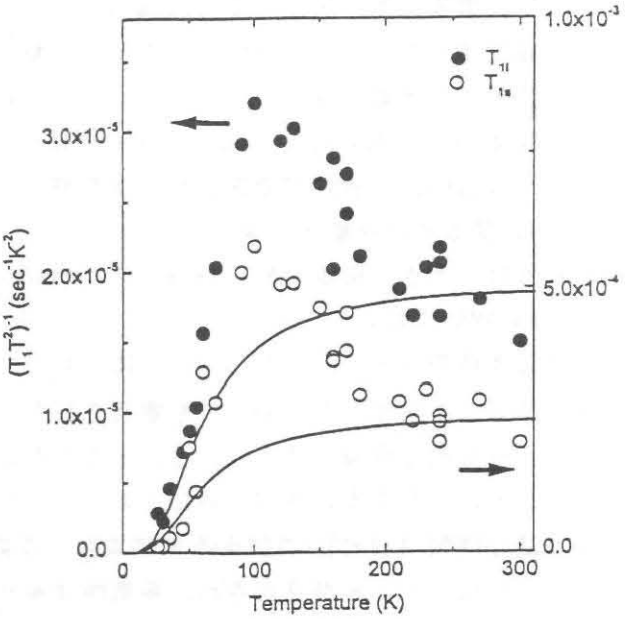


図 2-2

は Na-X より一桁小さいが、共有性によるラマン過程の理論を適用すると共有性の程度を表すλの値は表 2-1 のようになる。一方、double rotation NMR の結果からも対応する量 $f = e^2Qq_{mol}/e^2Qq_{at}$ が表 2-2 のように計算されるが、どちらのゼオライトもλは f よりもかなり大きくなってしまう。この理論は Debye モデルを仮定しているので、この違いは空洞の多いゼオライトにおけるフォノンの異常を意味すると考えられる。BPP 型の緩和からは活性化エネルギーとして 330 K という値が得られるが、電気伝導から求まるものより遙かに低いので空洞内での Na_4^{3+} クラスターの jumping に対応するものと考えられる。（講演 1,2、論文２）

Zeolite		θ (K)	λ
NaY	(T1s)	230±20	4.41
	(T1l)	230±20	1.21
NaX	(T1s)	250±20	6.39
	(T1l)	250±20	3.70

表 2-1

Site	e^2Qq (MHz)	f
I	0.4	0.077
I'	2.3	0.44
II	4.2	0.81
II'	2.3	0.44
III	4.7	0.90

表 2-2

（3）五フッ化ニオブの電子格子相互作用

遷移金属ハライドの結晶は類似の構造をもち、電場勾配（EFG）については数グループによって系統的な研究が行われてきたが、d_π軌道を使った筆者の理論は EFG を統一的に説明することに成功し、未知の NQR スペクトルの特徴の予想や、共鳴線の帰属に使われている。一連の研究中に NbF_5 に特有な相転移が見出された。溶融結晶は転移に伴いかなり大きな破壊力を示すが、^{19}F-NMR のスピンエコー信号は、185K 以下で消失し、185K 以上で回復する。^{19}F 核のスピンは 1/2 で核四重極相互作用はないのでその原因は格子の変形には帰せられず、電子状態の変化を反映したものである。一方 ^{93}Nb 核はスピン 9/2 で大きな核四重極相互作用があり ^{93}Nb 核四重極共鳴（NQR）から結合定数は 120MHz と報告されているが、我々の試料では ^{93}Nb-NQR は観測されていない。観測された ^{93}Nb-NMR のスピンエコーは T_2^* が 2μs なので、四重極相互作用の2次摂動で広がった中心遷移に対応する。しかし T_2^* が 100μs に及ぶ FID 信号も観測され、四重極相互作用がほとんどない Nb のサイトの共存を示している。

以上の観測結果は相転移に電子スピンと格子が関与していることを暗示しているが、磁気共鳴を中心にその性質を調べ、機構の解明を目指している。

（4）ラマン過程による核スピン緩和

高温超伝導との関連で、従来完全なイオン性として扱われた Cu と O との間の結合が見直されている。Cu_2O の ^{63}Cu-NQR の緩和もイオン性に基づくラマン過程として扱われていたが、高純度の試料を使った室温以下の測定から、共有性の大きな寄与があることを既に明らかにした。その後、緩和の温度依存性は室温以上ではラマン過程の理論から予想されるよりもさらに弱くなることを見出した。これはフォノンの異常を示していると考えられるが、報告されている他のいろいろな物性も相転移の前駆現象とみることができる。実際、高圧の実験で Motto 転移と思われる相転移が室温より上で起こることが最近報告された。

〈論文〉

1. N. Okubo and M. Igarashi, Two Components of ^{27}Al Line in a Graphite Intercalation Compound of $AlBr_3$, Phys. Letters A 230 (1997) 232-236.
2. M. Igarashi, N. Okubo, and R. Yoshizaki: ^{23}Na Nuclear Spin-Lattice Relaxtion in Dehydrated Zeolite NaY, Z. Naturforsch. in press.

〈講演〉

1. M. Igarashi, N. Okubo, R. Yoshizaki, T. Kodaira, and Y. Nozue, ^{23}Na Nuclear Spin-Lattice Relaxation Study of Zeolite NaY Loaded with Na, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Waseda, 1997.
2. M. Igarashi, N. Okubo, and R. Yoshizaki: ^{23}Na Nuclear Spin-Lattice Relaxtion in Dehydrated Zeolite NaY, XIVth International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Pisa, 1997.
3. 大久保宜昭、鈴木隆司、青木孝義，磁場勾配中 NMR の多重スピンエコー，日本物理学会，1998 年 3 月.