

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 (5名)

[1] 光電子分光法による酸素吸着金属表面の電子状態の研究 (福谷)

(1) 酸素吸着 Ag (110) - (2x1) O 表面の電子状態の解析を、LCAO法で表面電子バンドを計算し実験結果と比較することにより行った。表面構造はSTM, LEED等から知られており (2x1) missing-rowである。O (2p) と Ag (4d, 5s, 5p) 間の飛び移り積分 (spσ, ppσ, ppπ, pdσ, pdπ, 第一及び第二隣接) をパラメータとして実験を再現するように決定した。

図1に、O-2p_x (左), 2p_z (右) バンドの実験と計算の比較を示す。白抜き丸が実験、黒丸が計算値である。実験の2p_xバンドは単一のピークを示し、計算とよく一致している。2p_zバンドの構造は2p_xより幅広く複数のピークから成っていることが実験から示唆されていたが、計算はこの点も再現している。

(2) Ni (110) 表面に酸素を吸着させると、200℃以下では酸素曝露量の増加に伴い (2x1) → (3x1) → (9x5) → NiOと表面構造が変化する。一方、350℃以上では、(2x1) L → (3x1) → (2x1) Hと(2x1)構造が再び現れる。この相違はNiの表面磁性の効果ではないかと考え、構造変化の温度依存性を調べた。図2で、200℃以下で(3x1) → (9x5)と変化する時の酸素曝露量、350℃以上で(3x1) → (2x1) Hと変化する時の酸素曝露量の温度依存性を点線で示す。興味深い点は、2つの点線が温度変化に対して臨界的挙動を示すことであり、臨界温度は約300℃と推定される。Niバルクのキュリー温度は350℃であるが、数原子層の薄膜ではキュリー温度が減少することが知られており、図の結果はこれと矛盾しない。

[2] STMによるPd(110)表面K一次元鎖形成の観察(東山和幸、福谷博仁)

遷移金属表面へのアルカリ金属吸着は、吸着過程研究のモデルシステムとして精力的に研究されている。しかし、その過程の原子レベルでの理解はそれほど進んでいない。これまでに二つの異なるモデルが提唱されている: 1) アルカリ金属の一次元鎖形成(たとえばNa/Ni(110)), 2) アルカリ/下地金属の二次元合金形成(たとえばLi/Cu(110))。

本研究では走査トンネル顕微鏡、低速電子回折、X線光電子分光、エネルギー損失分光を用いてK/Pd(110)吸着系の研究を行った。基板温度室温-300度、カリウム吸着量0.31原子層までの範囲で実験を行った。その結果、以下の知見を得た:

- 1) 吸着量0.1原子層以下では、KはPd最近接原子列を選択的に2倍周期で剥離して(1x2)超格子構造を誘起する。仕事関数の測定から、Kはほぼ完全にイオン化していると思われる。
- 2) 吸着量が増加するとK-K相互作用も増加し、消失した原子列のくぼみ位置に一次元鎖を

形成する。K-K最近接距離は吸着量の増加と共に減少し、飽和吸着量(0.31原子層)ではバルクの約90%の値(4.0Å)に収束する。隣接する鎖の配向は、いずれの吸着量でもランダムのままである。これは、鎖間の相互作用および鎖-下地金属間の相互作用が微弱であることを示している。仕事関数の測定、顕微鏡観察から、Kはほぼ中性化していると思われる。

以上の研究結果から、K/Pd(110)系は上記Na/Ni(110)の系列に属することが判明した。

[3] K E K物構研、電総研との共同研究 (福谷)

- (1) 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 K E K物構研と継続して行った。ペロブスカイト磁性酸化物、3d遷移金属カルコゲナイド、磁性多層膜の研究で成果を得た。MCDでは、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離して決定することができる。図3は、Co/Pt多層膜について、Co軌道磁気モーメントのCo膜厚依存性を示した。膜厚の減少とともに軌道磁気モーメントが増強されることが明らかに示されている。更に、膜厚約7ML(原子層)で磁気モーメントが減少から増加に変化している。これはCo膜のfcc→hcp構造転移に対応しており、30MLでの値はバルクhcp構造のCo軌道磁気モーメントである。
- (2) 遷移金属Pd, NiなどのO, Co吸着に関する昇温脱離法による研究を電総研と開始した。昇温脱離法からは、吸着、脱離のカイネティクスの情報をえることができる。Pd/O系の実験を行った。Pd(110)に酸素吸着させると、(110)方向にPd-Oジグザグ鎖(一次元)が生成される。吸着反応の次数が一次元鎖モデルと一致すること、活性化エネルギー、鎖間の引力、反撥相互作用などが明らかにされた。Pd/CO系では、CO吸着量の増加による構造変化に伴い、活性化エネルギーも同時に変化することを明確にしめすことができた。

<論文>

- 1) Oxygen adsorption site of Pd(110)(2x4): analysis of ARUPS compared with STM image; K.Yagi and H.Fukutani Surface Science 412/413(1998) 489-494
- 2) 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, Phys.Rev.Lett.81(1998)5229-5232
- 3) A compact molecular-beam epitaxy apparatus for in situ soft X-ray magnetic circular dichroism experiment
T.Koide.T.Shidara.N.Nakajima,H.Miyauchi and H.Fukutani
J.Synchrotron Rad.(1998) 5. 1038-1040
- 4) Adsorption and desorption kinetics of oxygen on Pd(110) surface
K.Yagi, D.Sekiba and H.Fukutani
Surface Science submitted
- 5) Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$
T.Koide, T.Shidara, H.Miyauchi, N.Nakajima, H.Fukutani, A.Fujimori, S.Kawasaki, M.Takano and Y.Takeda J.Magne.Soc.Japan 23, 341-345(1999)
- 6) Magnetic Anisotropy, Intefacial Hybrdyzation, and Orbital Magnetic Moment in Co/Pt Multilayers; N.Nakajima, T.Koide, T.Shidara, H.Miyauchi, H.Fukutani, A.Fujimori, K.Iio, T.Katayama and Y.Suzuki
J.Magne.Soc.Japan 23, 578-580(1999)
- 7) Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism in 3d Transition-Metal Chalcogenides
H.Miyauchi, T.Koide, T.Shidara, N.Nakajima, H.Fukutani, A.Fujimori, T.Miyadai and T.Kamimira J.Magne.Soc.Japan 23, 504-506(1999)

<国際会議>

1. 小出常晴、中島伸夫、設楽哲夫、宮内洋司、福谷博仁、藤森淳、大田俊明、鈴木義茂、片山利一：“ Superparamagnetism and ferromagnetism of Co Nanoclusters on a Au(111) Surface： Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism Study”
presented at VUV-XII(San Francisco),1998
2. 小出常晴、設楽哲夫、宮内洋司、中島伸夫、福谷博仁、藤森淳、川崎修嗣、高野幹男、武田保雄：“ Charge Transferred Ground State in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ： Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism Study”
presented at VUV-XII(San Francisco),1998
3. 小出常晴、宮内洋司、中島伸夫、設楽哲夫、岡本淳、雨宮健太、福谷博仁、藤森淳、大田俊明：“ Strong X-Ray Magnetic Circular Dichroism in Paramanetic Rare-Earth Ions”
presented at VUV-XII(San Francisco),1998
4. 小出常晴、設楽哲夫、宮内洋司、福谷博仁、藤森淳、川崎修嗣、高野幹男、武田保雄：“ Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ”
proceedings of ISPMM '98(1998)
5. 中島伸夫、小出常晴、設楽哲夫、宮内洋司、福谷博仁、藤森淳、飯尾勝矩、鈴木義茂、片山利一：“ Magnetic Anisotropy,Interfacial Hybridization, and Orbital Magnetic Moment in Co/Pt multilayers”
proceedings of ISPMM '98(1998)

6. 宮内洋司、小出常晴、設楽哲夫、中島伸夫、福谷博仁、藤森淳、宮台朝直：“Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism in 3d Transition=Metal Chalcogenides” proceedings of ISPM '98(1998)

<学位論文>

理工学研究科修士論文

中溝英之：Ag/2x1-O表面の角度分解光電子分光

<講演>

1. 八木一寿、関場大一郎、福谷博仁：“Pd(110)表面における酸素吸着と脱離のカイネティクス：温度制御脱離分析法による研究” 日本物理学会（1998年10月）
2. 小出常晴、宮内洋司、岡本淳、設楽哲夫、福谷博仁、藤森淳、竹下弘人、片山利一、鈴木義茂：“磁性ナノクラスターの内殻磁気円二色性II：Coナノクラスターの磁気モーメント” 日本物理学会（1998年10月）
3. 宮内洋司、小出常晴、岡本淳、設楽哲夫、藤森淳、福谷博仁、川崎修嗣、高野幹男、武田保雄：“ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ のMn L_{23} とOK内殻吸収磁気円二色性II：x依存性” 日本物理学会（1998年10月）
4. 宮内洋司、小出常晴、岡本淳、設楽哲夫、藤森淳、福谷博仁、川崎修嗣、高野幹男、武田保雄：“強磁性ペロブスカイト $SrFe_{1-x}Co_xO_3$ の内殻吸収磁気円二色性II：巨大OK吸収MCXD” 日本物理学会（1998年10月）
5. 小出常晴、宮内洋司、岡本淳、設楽哲夫、雨宮健太、藤森淳、大田俊明、福谷博仁：“常磁性希土類ハライドの巨大内殻磁気円二色性I：PrCl₃” 日本物理学会（1998年10月）
6. 宮内洋司、小出常晴、岡本淳、設楽哲夫、雨宮健太、藤森淳、福谷博仁：“3d遷移金属ハライドの内殻磁気円二色性I：強磁性CrBr₃及び常磁性MnCl₂” 日本物理学会（1998年10月）
7. 小出常晴、宮内洋司、設楽哲夫、岡本淳、藤森淳、福谷博仁、富岡泰秀、十倉好紀：“Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃電荷整列磁場融解状態の内殻磁気円二色性” 日本物理学会（1998年10月）
8. 宮内洋司、小出常晴、岡本淳、設楽哲夫、福谷博仁、竹下弘人、片山利一、鈴木義茂：“磁性ナノクラスターの内殻磁気円二色性III：超常磁性Coナノクラスターの界面磁気モーメントの直接決定” 日本物理学会（1999年3月）
9. 小出常晴、宮内洋司、岡本淳、設楽哲夫、藤森淳、福谷博仁、川崎修嗣、高野幹男、武田保雄：“ペロブスカイト酸化物 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 及び $SrFe_{1-x}Co_xO_3$ の内殻吸収磁気円二色性III：磁気モーメント、電荷移動、及び格子歪みの相関の証拠” 日本物理学会（1999年3月）
10. 八木一寿、関場大一郎、福谷博仁：“Pd(110)におけるCOの等温脱離” 日本物理学会（1999年3月）

図 1

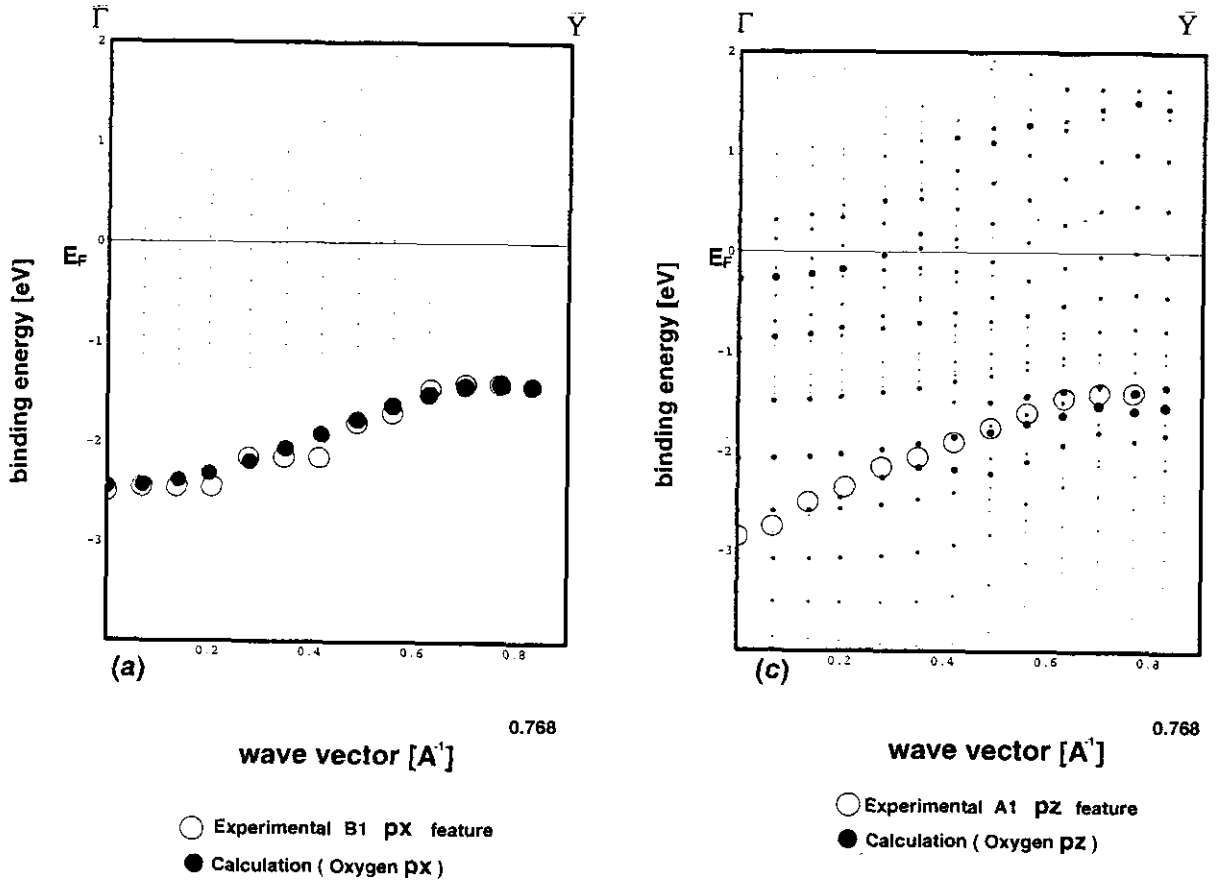


図 2

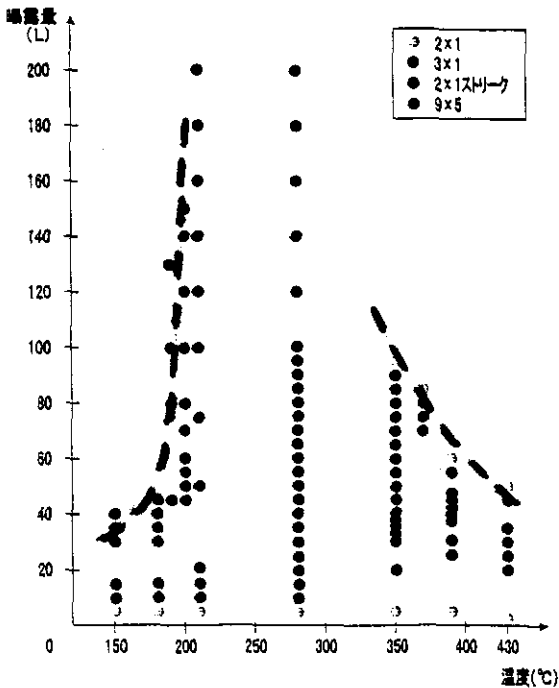


図4-1 試料温度と薄膜量の変動に伴うLEEDパターンの変化

図 3

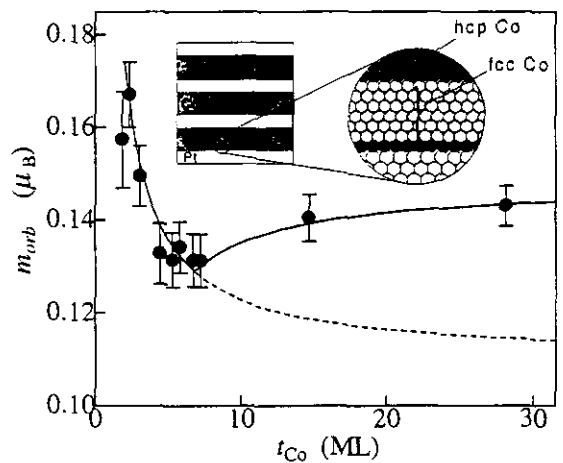


FIG. 3. Orbital magnetic moment of Co perpendicular to the film plane as determined from the MCXD and XAS spectra of Fig. 2 using the MCXD orbital sum rule. The solid curve represents a fit to the data based on the model shown in the inset. The dashed curve denotes an extrapolation for a supposed case of all fcc Co layers.

【4】磁気共鳴による物性研究 (大久保宜昭)

(1) 磁場勾配中のスピネコー

普通のパルス法 NMR においては、時刻 0 と時刻 τ に共鳴周波数で二つの高周波パルスを加えたとき、時刻 2τ にのみ一つのスピネコー信号が観測される。しかし大きな磁場勾配中での ^{23}Na -NMR において時刻 $n\tau$ ($n=3, 4, \dots$) にもエコーが現れることを見出したので、この多重エコーの特性を調べ発生機構を解明した。

時刻 T にもう一つパルスを加えると時刻 $T+\tau$ に **stimulated echo** が生ずることが知られているが、スピナー格子緩和時間 T_1 に比べ十分長い時間待ってからこのパルス系列を時間間隔 T で n 回加える実験を行ったところ、図 1.1 のようにパルス系列を 1 回加える度にエコーが 1 個増えることが分かった。このことから、多重エコーはパルス系列を短い時間間隔で繰り返したため次々に発生した **stimulated echo** が蓄積したものであると考えられる。実際ベクトルモデルによってそれを示すことができる。スピナー格子緩和時間 T_2 の他に T_1 の効果も取り入れた計算方法を開発し、フリップ角 α のパルス系列を n 回繰り返したとき n 番目に現れるエコーの強度 S_{nm} を計算したところ、

$$S_{nm} = \left(-\frac{1}{2}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_2}\right) \exp\left[-\frac{(n-1)T}{T_1}\right] \sin^{2n-1} \alpha \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

となった。この式は図 1.2 の T 依存性、図 1.3 の τ 依存性の実験結果をよく説明できる。またこれらのエコーが指数関数的に減衰していると思えば、その時定数 T_{2Q} は次の式

$$\frac{1}{T_{2Q}} = \frac{2}{T_2} + \left(\frac{1}{\tau}\right) \left[\frac{T}{T_1} - \ln\left(\frac{\sin^2 \alpha}{2}\right) \right]$$

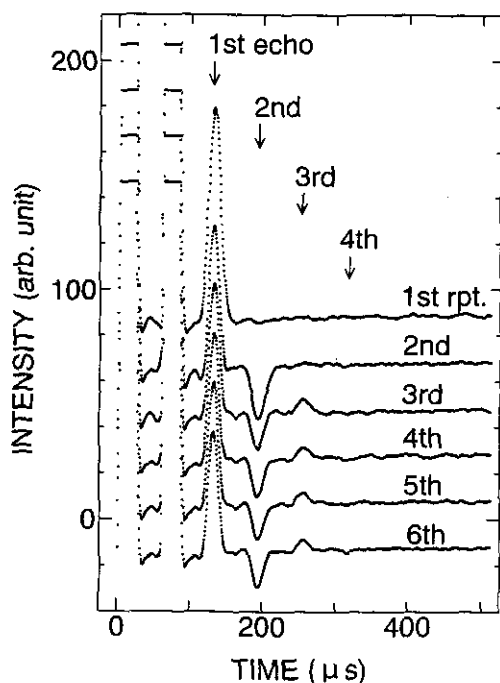


図 1.1

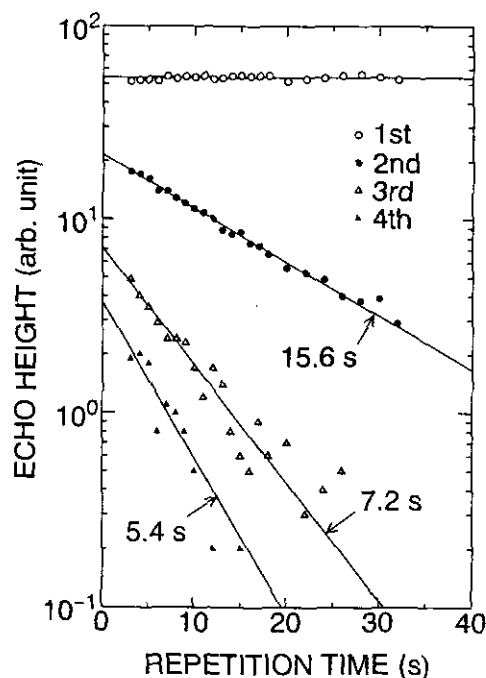


図 1.2

で与えられるが、 T_1 、 T_2 、 T 、 α の値を入れると、図 1.4 のように τ の小さいところでは実験結果とよく一致する。

しかし、この多重エコーは通常は観測できない。その理由は、 T_{2Q} の式からも分かるように各エコーは $T_2/2$ より短い時間で減衰するが、それぞれは T_2 程度の幅をもち重なり合い、かつ符号も交互に変わるので打ち消されるからである。ところが大きな磁場勾配の下では、各エコーの幅は狭くなり分離されるので多重エコーとして観測されるようになる。従って多重エコーが観測されるための条件は、磁気回転比 γ と試料中での磁場の不均一性 $\Delta H_0 \gamma$ を使って

$$\gamma \Delta H_0 T_2 \gg 2\pi$$

と表わせる。一方固体 ^3He において、核磁化 M_0 がラーモア周波数を変調することによって生じる非線形多重エコーが観測された。その発生条件は

$$4\pi\gamma M_0 T_2 \gg 1$$

で、磁場勾配による多重エコーの場合より遙かに厳しい。最近、他の物質の STRAFI においても非線形多重エコーが観測されたという報告がなされたが、大きな磁場勾配中によるエコーと混同されていることを指摘した。(論文1)

(2) Cu_2O におけるラマン過程

酸化物超伝導の電子状態の理論においては、出発点として Cu_2O の結合を純粋なイオン性と見ることが多い。しかし、結合は共有的との結論を得た研究も少なくない上、イオン性という結論を導く際に使われた圧縮率の値に誤りがあることが最近指摘された。NQR の緩和についても、Armstrong 等は点電荷モデルを使った anharmonic ラマン過程で説明しているが、測定温度は数

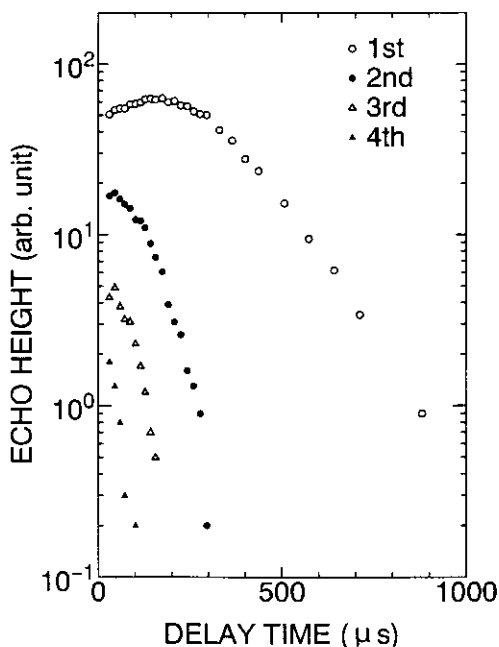


図 1.3

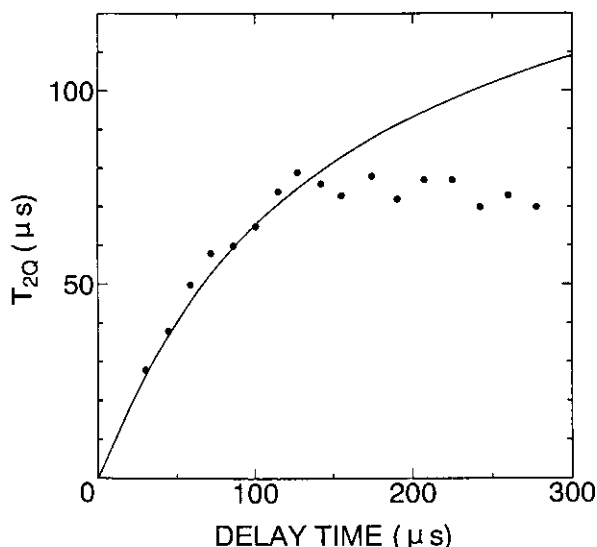


図 1.4

個しかなくさらに低温では磁性不純物の影響を受けていた。そこで高純度の試料を使ってより高温までの詳しい依存性を調べた。その結果、ラマン過程からの外れが高温で顕著になることが見出された。格子の異常は以前からも指摘されているが、高压で Mott 転移と思われる変化が見出されているので、緩和のラマン過程からの外れも格子の不安定性に関係していると思われる。そのため単純にラマン過程の理論を当てはめたのでは、デバイ温度として、熱力学的測定から得られた値よりもかなり低い 123K という値が得られる。しかし緩和率としては、共有性に基づく 1 次のラマン過程の理論を適用すると Armstrong 等の値より二桁大きな値が得られ、緩和には共有性が重要な働きをしていることが示された。(投稿中)

(3) NaNO_2 における γ 線照射の核磁気緩和への効果

外部磁場とのゼーマン相互作用の他に電気四重極相互作用があると核スピンのエネルギーレベルは等間隔ではないので、rate equation の解は single-exponential ではなくなる。核磁気緩和機構にも磁気的なもの他に電気的なものが加わるので、隣のレベルとの他にもう一つ隣のレベルとの間にも遷移確率が存在し、任意スピンに対する rate equation はかなり複雑になる。そこで実験結果の解析は、普通一方の緩和機構のみを仮定して行われる。しかしスピンの場合、二つの緩和時間は図 2.1 の磁気的遷移確率 W と電気的遷移確率 W_1 、 W_2 を使って代数的に表わせることが分った。 NaNO_2 における ^{23}Na -NMR 緩和においてはどちらも無視できない程度の寄与をしていることを報告しているが、 γ 線を照射したときの電気四重極緩和から磁気的緩和への変化を、上の計算結果を適用して定量的に解析した。(投稿中)

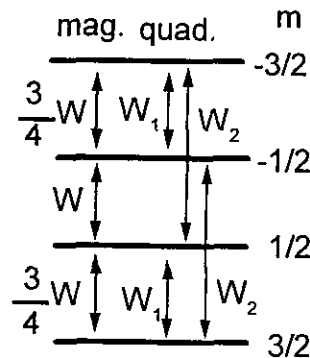


図 2.1

〈論文〉

1. N. Okubo, T. Suzuki and T. Aoki:
Quasi-Multiple Spin Echoes in a Large Magnetic Field Gradient,
Phys. Letters A, 248, 463-467 (1998).