

氏 名	つば い のり こ 坪 井 紀 子
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2907 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Pd(100) 表面上の 3d 金属の構造と物性

論文調査委員 (主 査) 教 授 有 賀 哲 也 教 授 吉 村 一 良 教 授 磯 田 正 二

論 文 内 容 の 要 旨

低速電子回折 (LEED) を用いた構造解析を中心に, Pd(100) 表面上での 3d 金属の合金形成を調べた。その結果, Ti, Mn 表面において興味深い合金形成を見出した。以下にそれぞれの研究内容を記す。

Ti/Pd(100) 表面合金は, 清浄時には最上層 Pd 原子が面内で変位した $p(2 \times 2)-p4g$ 再構成表面をとるが, 水素が吸着すると再構成がとけ, $c(2 \times 2)$ 表面へと転移する。 $p(2 \times 2)-p4g$ 表面では最上層 Pd 原子の面内変位により, 最上層 Pd 原子と二層目 Ti 原子との間の原子間距離が極めて短くなっている。清浄時の $p(2 \times 2)-p4g$ 再構成, 水素吸着に伴う $p(2 \times 2)-p4g$ 表面から $c(2 \times 2)$ 表面への構造相転移の原因を探るため角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて電子状態の測定を行った。その結果, $[010]$ 方向において M 点の周りで特徴だった変化が現れた。まず, Pd(100) 表面と Ti との合金化に伴う変化として d_{z^2} 軌道由来のバンドが約 0.5 eV 低エネルギー側にシフトした。このバンドは最上層 Pd 原子と二層目 Ti 原子との間の結合性のバンドであるから, 低エネルギーシフトはこの 2 つの原子の間の結合が強くなることを意味する。これは構造解析より見いだした最上層 Pd 原子と二層目 Ti 原子との間の極端に短い原子間距離を説明するものである。また, 水素吸着に伴い最上層 Pd 原子の $d_{x^2-y^2}$ 軌道由来の反結合性バンドが非占有状態から占有状態に変わる。 $p(2 \times 2)-p4g$ 表面では最上層 Pd 原子が面内で変位しているため, 変位のない $c-(2 \times 2)$ 表面と比較して互いに原子が近づきあった構造をとっている。水素吸着により, 最上層 Pd 原子の $d_{x^2-y^2}$ 軌道由来の反結合性バンドに電子が入り, 原子間に反発力が生じた結果, $p(2 \times 2)-p4g$ 表面から $c(2 \times 2)$ 表面へと転移したものと考えられる。

Mn/Pd(100) 表面合金は Mn の蒸着量によって 2 種類の表面合金を形成する。蒸着量が少ない時には 0.5 ML Mn が二層目に位置する $c(2 \times 2)$ 構造 ($\alpha-c(2 \times 2)$), 蒸着量が多い時には 1.0 ML の Mn が 0.5 ML ずつ一層目と三層目に入った $c(2 \times 2)$ 構造 ($\beta-c(2 \times 2)$) をとる。これらはいずれもバルク $MnPd_3$ 合金の一部とみなすことが出来る。バルク $MnPd_3$ 合金は $ZrAl_3$ 型構造を持ち, Pd 層と $MnPd$ 層の繰り返しからなる。その磁気的性質は a 軸にそって 2 層ごとに, 磁気モーメントの向きが反転する反強磁性を示し, c 軸に沿っては強磁性秩序を有している。仮に, これら二種類の表面合金がバルク合金と同じ磁気秩序を保っているとする, 面内強磁性秩序が期待できる。しかし, 10 K での磁気光学 Kerr 効果の測定からは強磁性を示すヒステリシスループの存在は認められなかった。さらに, 第一原理計算を用いて 2 種類の Mn/Pd(100) 表面合金の磁気的性質を詳しく調べた。その結果, 2 つの表面はいずれも基底状態として反強磁性を有することがわかった。反強磁性と強磁性との間の交換エネルギーの大きさは $\alpha-c(2 \times 2)$ 表面で 3 meV, $\beta-c(2 \times 2)$ 表面で 29 meV である。これら交換エネルギーの大きさが小さいことから, 実際には強磁性と反強磁性の 2 つの状態が競合して存在しているものと思われる。2 種類の $c(2 \times 2)$ 表面合金において, 計算から求めた Mn 原子の磁気モーメントの大きさはいずれも $4\mu_B$ 程度であり, これはバルク $MnPd_3$ 合金の Mn 原子の有する磁気モーメントとはほぼ同じ大きさである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、Pd(001) 表面上に 3d 遷移金属原子を蒸着したときに表面に形成される数原子層厚さの 2 次元合金層に関して、構造、電子状態、化学的・磁気的性質などの観点から研究した結果を報告したものである。

固体表面では、3 次元系では存在しないような原子配列を有する化合物が生成することがある。このような物質は、低次元電子状態や少ない配位数など表面特有の事情により、興味深い性質を示すと考えられる。本研究では、Pd(001) 表面上の 3d 遷移金属に着目し、構造、物性に関する系統的な研究を報告している。

本申請者はまず、3d 遷移金属のうち、チタン、バナジウム、マンガン、銅が Pd(001) 表面において規則表面合金を形成することを見だし、その構造を低速電子回折によって決定した。さらに、これらのうち特に興味深い振る舞いが見られたチタン、マンガンに関して詳細な研究をおこなった。

Ti/Pd(001) 表面においては、 $p(2\times 2)-p4g$ 構造を有する 2 原子層表面合金が形成される。この表面合金はバルク物質で知られている Pd_3Ti と類似した構造を有するが、表面第一層の Pd 原子が面内で対称性の高い位置から変位している。この表面に水素を解離吸着させると、この面内変位は解消され、 $c(2\times 2)$ 構造へと変化する。本申請者は、角度分解光電子分光と第一原理電子状態計算を用いることにより、 $p(2\times 2)-p4g$ 構造における Pd の面内変位が第一層の Pd 原子と第二層の Ti 原子の間の強い極性結合によることをあきらかにした。また、水素吸着により第一層 Pd 原子間の反結合性状態に電子が注入されることを見だし、これが水素吸着誘起構造変化を起こすと結論している。

Mn/Pd(001) 表面については、表面強磁性の観点から多くの研究が既になされている。本申請者は、Mn の被覆率によって、同じ $c(2\times 2)$ 対称性を有するものの全く異なる原子配列を有する二つの構造が存在することを見いだした。このことは、過去の研究において見逃されてきたことである。さらに、表面磁気光学カー効果の測定により、これらの Mn-Pd 表面合金が強磁性を示さないことを明らかにした。また、低速電子回折実験や第一原理電子状態計算を合わせておこなうことにより、この表面の Mn 原子が高スピン状態にあること、それらは基底状態においては反強磁性秩序を有することなどを結論している。

以上の通り、本論文においては、Pd(001) 表面上で Pd と 3d 遷移金属によって形成される表面合金に関して、系統的かつ詳細な研究結果が報告され、関連する分野にとって有用な知見を与えている。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。