



Title	Study of Electronic States in Pyrite-Type CoS ₂ and Ordered Pd-Fe Alloys by High-Energy Spectroscopy
Author(s)	室, 隆桂之
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41500
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	室 隆桂之
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 14758 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学位論文名	Study of Electronic States in Pyrite-Type CoS ₂ and Ordered Pd-Fe Alloys by High-Energy Spectroscopy (高エネルギー分光によるパイライト型CoS ₂ とPd-Fe系規則合金の電子状態の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 菅 滋正
	(副査) 教授 鈴木 直 教授 天谷 喜一 講師 今田 真

論文内容の要旨

本研究の目的は、パイライト型CoS₂とPd-Fe系規則合金の電子状態を共鳴光電子分光(RPES)、高分解能光電子分光(HRPES)、軟X線光電子分光(XPS)、逆光電子分光(IPES)、軟X線吸収(XAS)における磁気円二色性(MCD)といった高エネルギー分光法を用いて明らかにすることである。

光電子分光による3d遷移金属化合物の電子状態の理解を大きく促してきたものに、そのスペクトルに見られるサテライトの存在がある。しかし、CoS₂の内殻XPSや価電子帯光電子分光のスペクトルには明確なサテライトを見られない。本研究ではそのサテライト領域に隠された構造をCo2p内殻吸収端のRPESにより明らかにする。また、CoS₂のHRPESの測定により、フェルミ準位近傍に結晶場分裂によるt_{2g}軌道とe_g軌道に対応する二つの構造を観測した。Co2p内殻XAS-MCDの結果からlow spin状態をとるCo3d軌道に有限の⟨Lz⟩(⟨Lz⟩/⟨Sz⟩=0.18)を観測した。この有限の⟨Lz⟩の起源をクラスターモデルによる解析から考察する。また、S2p内殻XASに顕著なMCDを観測し、強磁性体中の非磁性サイトの電子状態の研究にもMCDが有効であることを示す。

これまで光電子分光スペクトルのサテライトはNi金属を除き、主にイオン結合性の絶縁体に多く見られてきた。本研究ではPd₃Fe規則合金のFe2p内殻XPSに見られた顕著なサテライトを報告し、フェルミ準位近傍の電子状態の実験結果をもとに、サテライトの起源を考察する。HRPES、IPESの結果はPd₃Feでフェルミ準位直上に局在化したFe3d非占有軌道の存在を示唆しており、これがサテライトの出現に本質的であると考えられる。その出現機構は絶縁体の場合と同様に電荷移動による機構で説明できる。PdFeのFe2pXPSに見られたサテライトはPd₃Feに比べ小さいが、これはFe3d非占有軌道の遍歴化によると考えられる。また、Pd₃Feの局在化したFe3d非占有軌道がFeサイトの比較的大きな局在磁気モーメントの原因と考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、パイライト型CoS₂とPd-Fe系規則合金の電子状態を共鳴光電子分光(RPES)、高分解能光電子分光(HRPES)、X線光電子分光(XPS)、逆光電子分光(IPES)、軟X線吸収(XAS)における磁気円二色性(MCD)といった高エネルギー分光法を用いて明らかにすることを目的としている。

3d 遷移金属化合物の電子状態の理解を大きく促してきたものに、光電子スペクトルに見られるサテライトの存在がある。しかし、CoS₂の内殻 XPS や価電子帯スペクトルには明確なサテライトが見られない。本研究では非共鳴状態では隠れたサテライト構造を Co2p 内殻吸収端の RPES により明らかにする。また、CoS₂の HRPES の測定により、フェルミ準位近傍に結晶場分裂による $t_{\frac{1}{2}}$ 軌道と e_g 軌道に対応する二つの構造を観測した。Co2p 内殻 XAS-MCD の結果からは low spin 状態をとる Co3d 軌道に有限の $\langle L_z \rangle$ ($\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle = 0.18$) を観測した。この有限の $\langle L_z \rangle$ の起源をクラスター モデルによる解析から考察している。また、S2p 内殻 XAS に顕著な MCD を観測し、強磁性体中の非磁性サイトの電子状態の研究にも MCD の測定手法が有効であることを示している。

これまで光電光スペクトルのサテライトは Ni 金属を除いては主にイオン結合性の強い絶縁体に多く見られてきた。本研究では Pd₃Fe 規則合金の Fe2p 内殻 XPS に顕著なサテライト構造を観測した。ついでフェルミ準位近傍の電子状態の実験結果とともに、サテライトの起源を考察している。HRPES, IPES の結果は Pd₃Fe でフェルミ準位直上に比較的局在的な Fe3d の非占有軌道の存在を示唆しており、これがサテライトの出現に本質的であると考えられる。その出現機構は絶縁体の場合と同様に電荷移動による機構で説明できる。PdFe の Fe2p XPS に見られたサテライトは Pd₃Fe に比べ小さいが、これは Fe3d 非占有軌道の遍歴性がより大きいためと考えられる。

このように本研究は汎分光の手法を用いて Pd₃Fe や PdFe の電子状態を研究しており、その内容は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。