

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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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が見られない。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 $\langle L_z \rangle$ ($\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle = 0.18$) 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 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、 CoS_2 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 $\text{Co}2p$ 内殻吸収端の RPES により明らかにする。また、 CoS_2 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。 $\text{Co}2p$ 内殻 XAS-MCD の結果からは low spin 状態をとる $\text{Co}3d$ 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、 $\text{S}2p$ 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 Pd_3Fe 規則合金の $\text{Fe}2p$ 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をもとに、サテライトの起源を考察している。HRPES, IPES の結果は Pd_3Fe でフェルミ準位直上に比較的局在的な $\text{Fe}3d$ 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 $\text{Fe}2p$ XPS に見られたサテライトは Pd_3Fe に比べ小さいが、これは $\text{Fe}3d$ 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 Pd_3Fe 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。