

論文の内容の要旨

論文題目

Development of a soft x-ray monochromator and its application to the study on surface chemistry and surface magnetism

軟 X 線分光器の開発およびその表面化学、表面磁性研究への応用

氏名 雨宮 健太

XAFS(X線吸収微細構造)は、元素を特定してその局所構造を解析する手段として、広く応用されている。また最近磁性の研究に用いられるようになってきた XMCD(X線磁気円二色性)は、元素選択性があるうえにスピンと軌道磁気モーメントを分離して求められることから、特に薄膜磁性体などの研究に有効である。これらの手法を適用するには吸収端近傍で波長可変な X 線(直線偏光および円偏光)が不可欠であり、表面化学、表面磁性の研究において最も重要な C, N, O などの軽元素および 3d 遷移金属やランタニド元素の吸収端はすべて 100-1500 eV に位置している。ところがこのエネルギー領域において大強度高分解能の単色光の供給が可能で、かつ広い波長範囲を安定な光強度で掃引できる分光器は世界的にもほとんどなかった。そこで本研究ではまず、大強度高分解能の軟 X 線分光器の設計製作を行った。さらにこれを改良して表面における XAFS, XMCD 測定法を確立し、表面吸着構造および表面磁性の研究に応用した。

【軟 X 線分光器の開発】

図 1 に本研究で設計製作した軟 X 線ビームライン(高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設 BL-11A)のレイアウトを示す。不等刻線間隔の回折格子(VLSG)を用いた最新の方式を採用することにより、高分解能を保ちながら長い波長範囲を安定に掃引することが可能になる。分光器の設計においては、次のような新たな手法を開発した。第一は回折格子の刻線パラメータ(間隔をどのように変えていくかを示すもの)の、より厳密な最適化である。従来は球面鏡(M_1 または M_2)によって光は完全に集光されると仮定していたが、本研究では球面鏡の収差の効果を厳密に取り入れた解析を行い、設計上従来の 1.5 倍以上の分解能を得ることに成功した。第二は非球面波ホログラフィック露光法の導入である。従来、不等刻線間隔の回折格子は刃を押し付けて溝を切る方法(機

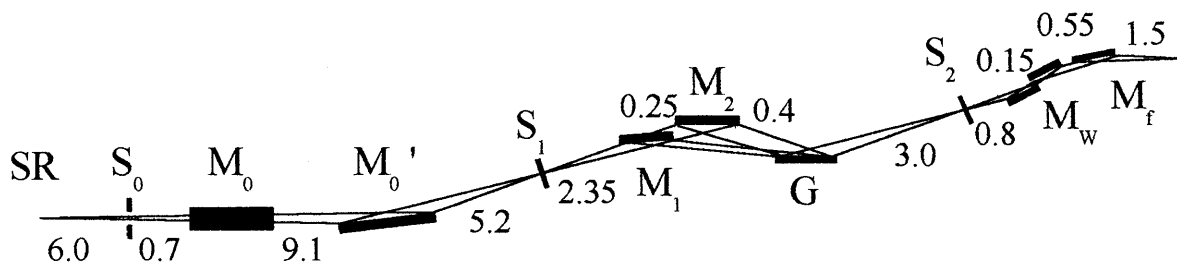


図1 BL-11Aのレイアウト(模式図)。光学素子間の距離はm単位。

械切り)で製作されてきたが、表面が荒れるために散乱光が多いことが知られている。そこで本研究では、2つの点光源からのレーザー光によって生じる干渉縞を溝として記録する、ホログラフィック露光法を導入した。その際、点光源と基板の間に球面鏡を挿入する手法(非球面波露光法)を開発し、機械切りと同等の分解能で散乱光の少ない回折格子の製作を可能にした。第三は誤差に関する検討で、ホログラフィック露光時の光学系設置の誤差、および分光器内の球面鏡の曲率誤差などが分解能に与える影響を見積もり、その補正法を考案した。これは実際の製作や調整の際に極めて重要である。

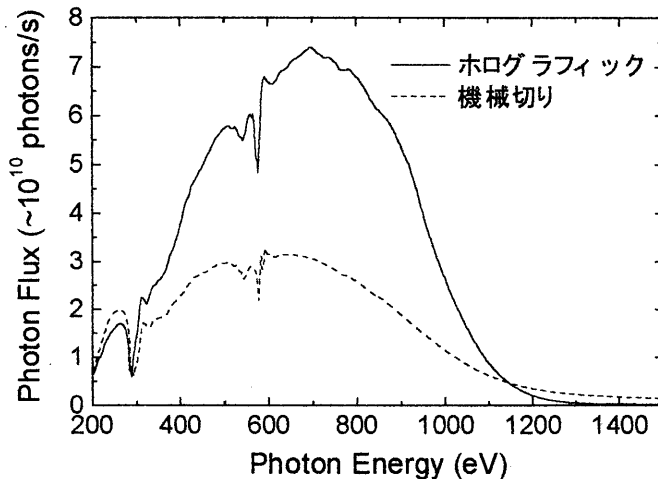


図2 M₂使用時のBL-11Aの分光特性

こうして設計製作を行った結果、400 eVにおいて $\lambda/\Delta\lambda = 5000$ 程度の分解能を実際に得ることができた。全体の分光特性を図2に示すが、広いエネルギー範囲で強く安定な光を取り出せることがわかる。さらに、ホログラフィック回折格子は、機械切りに比べて高い強度が得られ、しかも散乱光が格段に少ないことがわかった。一方問題点として高次回折光が10%程度混入しており、表面吸着系の測定が極めて困難なため、高次光除去ミラーM_wを製作した。これは分光器の波長スキャンに同期させて2枚の平行ミラーを回転させ、カットオフのエネルギーを最適に保つ機構とした。これにより高次回折光を検出下限以下にまで抑えることが出来た。

【XAFSによるCu(111), Ni(111)表面に吸着したメトキシ種の局所構造解析】

Cu表面上のメタノール吸着はメタノール合成や酸化反応などの観点から、精力的に研究されてきた。Cu(111)表面では200 K程度でメトキシ(CH₃O)種の存在が知られているが、吸着構造はまだ確定しておらず例えばO-C軸の配向は議論が分かれている。そこで本研究ではCu(111)および比較のためNi(111)表面上のメトキシ種のO-K吸収端NEXAFS(吸収端近傍X線吸収微細構造), EXAFS(広域X線吸収微細構造)を測定解析し、その表面構造決定を行った。

試料調製は過去の一連の研究を参考にした。Cu(111)の場合は超高真空中で清浄化した表面に予め酸素を吸着させた後に200 Kでメタノールを導入し、250 Kまで昇温した。Ni(111)の場合は単純に清浄表面に200 Kでメタノールを導入した。O-K吸収端XAFS測定は部分電子収量法(阻止電場-420 V)を用い、入射角 $\theta=90^\circ$ (直入射), 55° , 30° で測定した。

図3に $\text{CH}_3\text{O}/\text{Cu}(111)$, $\text{CH}_3\text{O}/\text{Ni}(111)$, 固体メタノール (multilayer) の NEXAFS を示す。ピーク B は $\text{O}1s \rightarrow \sigma^*(\text{C-O})$ に帰属でき、Ni, Cu 上ともに直入射で消失しているため O-C 軸は表面垂直と予測される。ピーク強度解析から傾きは $0 \pm 20^\circ$ と求められた。またピークのエネルギー位置から O-C 原子間距離が概算でき、Ni 上では固体メタノールの 1.43 \AA と変わらず、Cu では 1.46 \AA とやや伸張していることがわかった。一方ピーク A は高分解能の恩恵で初めて観測できたもので、 $\text{O}1s \rightarrow 2e$ 遷移に帰属できる。 $2e$ 軌道は CH_3O^- の HOMO にあたり、メトキシ種が完全にアニオンになっていれば占有されるべき軌道であるから、この遷移が観測されていることは $2e$ 軌道が基板金属との共有結合によって一部空準位となっていることを示している。Ni(111)上でのこの遷移が強く観測されていることから、Niの方がCuよりメトキシ種と共有結合しやすく、Cu上の方がよりイオン結合的であると結論できる。

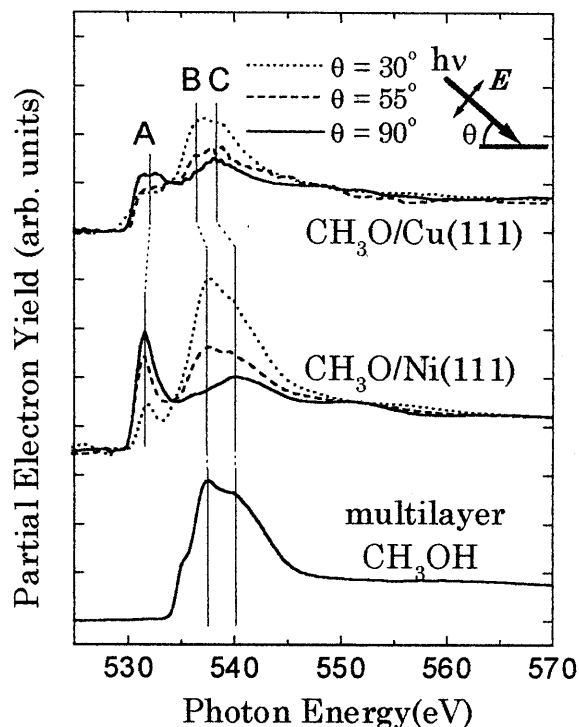


図3 メトキシ種および固体メタノールの O-K 吸収端 NEXAFS

図4に $\text{CH}_3\text{O}/\text{Cu}(111)$ 系の O-K 吸収端 EXAFS 関数のフーリエ変換を示す。 1.7 \AA 付近のピークは O-Cu 配位に対応している。これを逆フーリエ変換してフィッティングした結果、メトキシ種の酸素は Cu の threefold hollow 位置に吸着し、O-Cu 距離は 2.00 \AA であることがわかった。

【XMCD を用いたコバルト超薄膜上に吸着した O, CO の磁性的の検討】

強磁性薄膜は磁気モーメントの増大や特異な磁気異方性など、バルクにはない特徴を持つことから注目されている。また最近磁性薄膜に原子や分子が吸着した場合に薄膜の磁性に大きな影響を及ぼすことが明らかにされてきた。さらに吸着種の磁化に関しても実験的、理論的な研究が徐々に進められた。ごく最近の理論計算では、Co 表面上に O や CO を吸着させた場合 O にしみ出した磁化は Co と強磁性的であるが、CO が atop 位置に吸着すると CO の磁化は Co 全体と反強磁性的となることが報告されている。本研究では Co 薄膜上に O, CO を吸着させて O-K 吸収端 XMCD を測定することにより実験的に O, CO の磁化を検討することを試みた。

実験は超高真空中で行い、清浄化した Cu(100) に Co を室温で蒸着して fcc Co(100)薄膜を作製した。これに室温で酸素を導入することで $c(2 \times 2)$ O 吸着系を、200 K で CO を導入することで CO 吸着系を得た。試料の磁化はコイルにパルス電流を流すことで行った。Co 薄膜は面内に磁化されるため斜入射 (30°) で測定し、検出は部分電子収量法 (阻止電場 O: -400, Co: -500 V) を用いた。また、

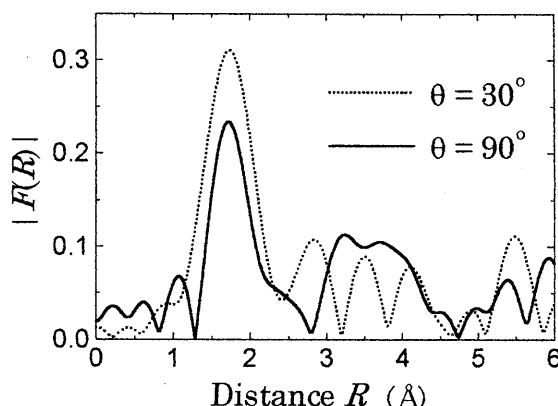


図4 Cu(111)表面に吸着したメトキシ種の O-K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換

XMCD 測定に必須な楕円偏光を得るには電子蓄積リングの軌道面から上か下にずれた方向の放射光を取り込む必要がある。これは図1に示したスリット S_0 を上下にずらせば実現できるが、十分な円偏光度が得られるまでずらすと、光が回折格子からはみ出すために単色光の強度が非常に不安定になる。そこで M_0' を適切に動かすことによって光を回折格子の中心に導く方法を考案し、光の安定性を保ったままで円偏光度 0.6 程度を得ることができた。

図5に O 原子、CO 分子を吸着させた Co 薄膜の Co-L_{III,II} XMCD スペクトルを示す。これはサンプルの多数スピンと光子のスピンが平行な場合と反平行な場合の吸収強度の差をとったものである。右側にスペクトルから求めた、Co 一原子あたりのスピン磁気モーメント m_s と軌道磁気モーメント m_l を示した。O, CO の吸着によって磁気モーメントは減少している。

図6に O-K 吸収端 NEXAFS, XMCD スペクトルを示す。c(2x2) O 吸着系では 532 eV 付近で負の二色性が観測された。532 eV 付近の共鳴は Co3d 軌道と強く混成している O2p_z 軌道(z は表面法線方向)への遷移である。K 吸収端 XMCD の場合、基本的に MCD は p 軌道磁気モーメント m_l に比例し、負の二色性は O2p_z 軌道磁気モーメントが全体の磁化と同じ向きであることを示している。一方 CO 分子吸着系では NEXAFS に CO2π*, 6σ* への遷移がそれぞれ 535, 550 eV に現れ、その入射角依存性から CO の分子軸は表面垂直に近いことがわかる。XMCD は π* 共鳴に対して正に観測され、σ* 共鳴に関しては観測されなかった。従って CO2π* 軌道由来の O2p 軌道の軌道磁気モーメントは全体の磁化と反平行で、O 吸着系とは全く逆となる。なお図には示していないが、Co 薄膜を完全に酸化させた系では CoO が反強磁性であることを反映して、Co-L, O-K ともに XMCD は観測されていない。

K 吸収端 XMCD は軌道磁気モーメントを見ているのに対し、はじめに述べた理論計算はスピン磁気モーメントを求めているという違いはあるが、共に O は Co と平行で CO は反平行という、良く対応する結果が得られた。

【まとめ】

軟 X 線分光器の開発により表面 XAFS, XMCD の測定が可能になり、世界でも数例しかない軽元素の分子吸着系での EXAFS 測定および、初めての吸着系 K 吸収端 XMCD 測定を行うことが出来た。今後、表面構造と磁性との関係など多くの重要な研究への発展が可能となった。

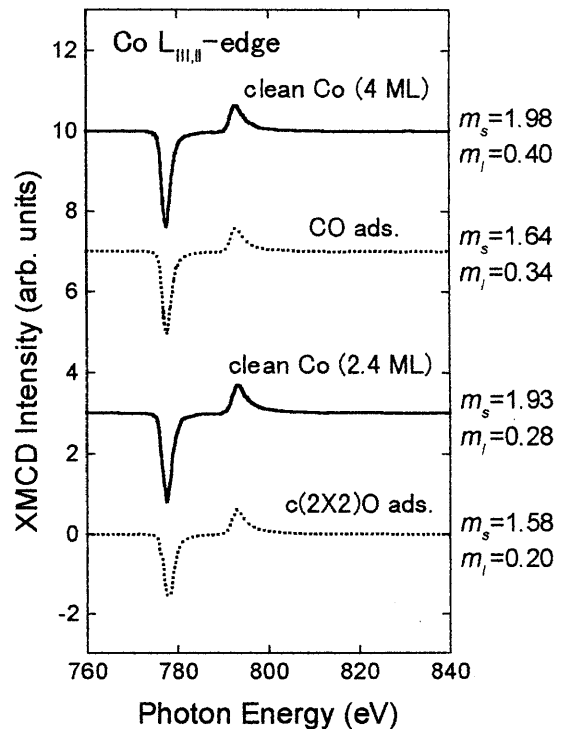


図5 O, CO の吸着にともなう Co 薄膜の Co-L 吸収端 XMCD 変化

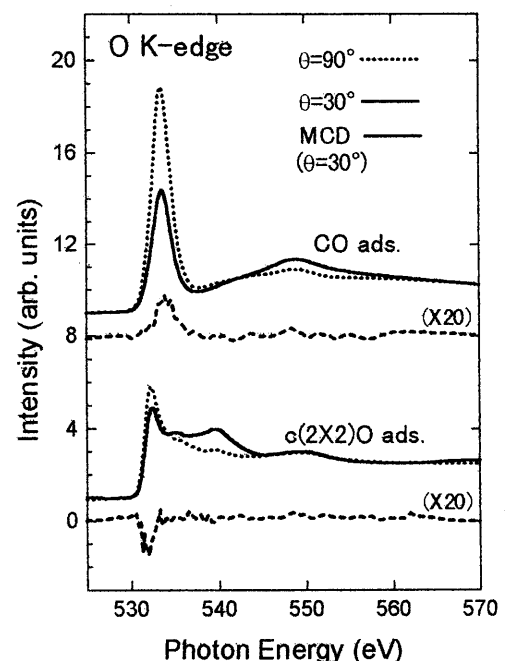


図6 Co 薄膜に吸着した O, CO の O-K 吸収端 NEXAFS, XMCD