

## 論文内容の要旨

### **X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) study for the magnetism of Mn ultrathin films and adsorbed CO and NO molecules on Co(100)**

(Co(100)上のMn超薄膜及び吸着したCO,NO分子の磁性のX線磁気円二色性による研究)

與名本 欣樹

金属薄膜はバルクの時とは大きく異なる性質を示すことが知られている。その一例が、磁気モーメントの増大である。これまで基礎と応用の両面から盛んに研究がなされてきたが、近年特に注目を集めているのが薄膜の容易磁化軸の向きが変わるとい現象である。NiをCu(100)上で薄膜にすると、その容易磁化軸が11 ML (原子層) 以下では面内、11~50 MLでは面外、そして50 ML以上では再び面内へと変化することが知られている。また、薄膜の磁性は気体の吸着でも大きく変わり得る。Ni薄膜にCOを吸着させると、転移の膜厚が11 MLから7 MLまで減少することが報告されている。しかし、気体の吸着による変化については実験例が少なく、また、理論的な考察もまだ十分とはいえない状況にある。そこで私は気体の吸着が薄膜の磁性に与える影響について知見を得るべく、次の2つの研究を行った。

一つはMn 薄膜への酸素の吸着である。バルクでは反強磁性体のMn は強磁性体の上に薄膜化すると強磁性になることが知られている。しかし、薄膜では非常に酸化され易く、酸素がMnの磁気モーメントを逆転させるという報告もなされている。しかし、その理由はまだ明らかになっていない。そこでこの原因を探るべく、Co上に作成したMn薄膜の磁性と電子構造の酸化による変化をX線磁気円二色性 (XMCD) を用いて観察した。

もう一つの研究は吸着した分子自身の磁性についてのものである。吸着種の磁性について、過去にはほとんど知られていない。これは吸着系の実験の困難さに原因があるが、最近の実験技術の進歩により、それが可能になりつつある。最近我々のグループでは面内磁化を持つCo上に吸着したCO分子のOのK吸収端XMCDを測定して、COとCoの軌道磁気モーメン

トが互いに反平行であるという結果を得た。これは基礎科学的な見地からも非常に重要なデータといえる。この種の研究はまさに最近になって始まったばかりであるので、データも少ない上に、解明されていない点も多い。例えば、薄膜の容易磁化の方向が面内でなく面外の場合はどうなのか、吸着種が変わった場合にはどのように違った現象が観測されるのか、などである。そこで面内、また面外磁化方向を有するCo薄膜上にNOを吸着させた系でK吸収端XMCDの測定を行った。

すべての実験は物質構造科学研究所放射光研究施設に設置されているビームライン11Aにて、我々が設計、製作したXMCD測定用チェンバーを用いて行った。清浄化したCu(100)にCo薄膜を成長させ、さらにその上にMn薄膜を0.5 ML蒸着した。左図に、Mn薄膜に酸素を吸着させていった時のL吸収端XAS (X線吸収分光) を示す。酸素の量とともにピークが成長するのが見られる。これは酸化でMnの3d軌道の電子が減少したことを意味するものである。なお、5.5 Lの酸素を付けた後のMnのスペクトルはMnOのそれに非常に似ていることが分かった。つまり、高スピンの2価イオンになっていると考えられる。同じ系で測定したXMCDの結果を図2にのせる。~640 eV付近のピークが酸素の増加とともに0になり、遂には逆向きになることが分かる。XMCDは強磁性でないと出現しないこと、また、その符号は磁気モーメントの向きに対応していることから、酸化によってMnの磁気モーメントが逆転したことが分かる。この結果が意味することは、バルクでは反強磁性体のMnOが薄膜では強磁性になり得る、ということである。XMCDを数値的に解析して磁気モーメントを求めることが可能である。結果を図3に示す。特にMnの軌道磁気モーメントに注目したい。酸化する前には0.06  $\mu_B$  になっているが、これはHundの規則によると酸化する前には $d^6$ の電子状態が混ざっ

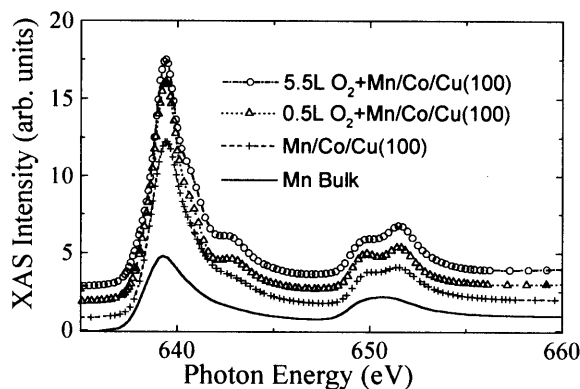


図 1. Mn  $L_{III,II}$  吸収端 XAS

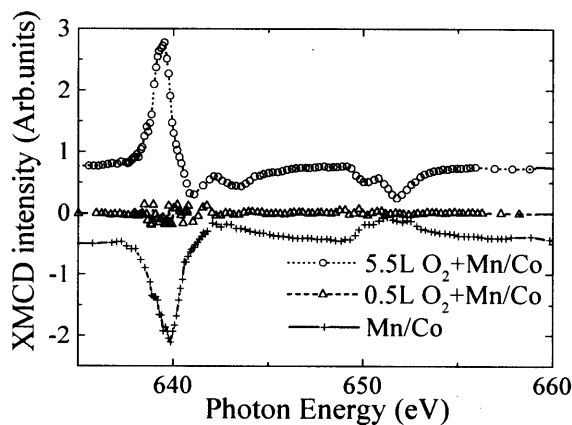


図 2. Mn  $L_{III,II}$  吸収端 XMCD

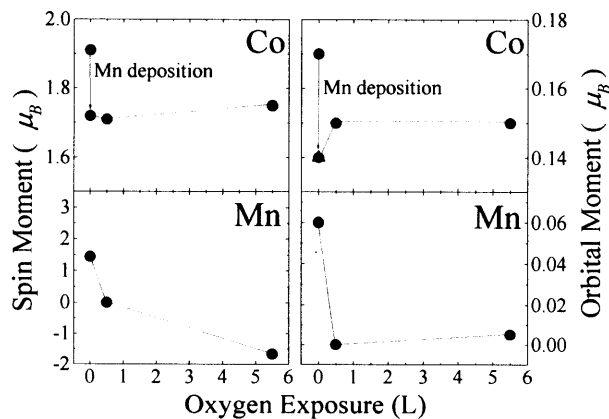


図 3. Mn と Co の磁気モーメント

ていることを意味するものである。酸化した後には $d^5$ の状態であり、軌道磁気モーメントは消失している。したがってこの変化は、酸化によって変化したMnの電子状態が構造変化を促し、それに伴って交換相互作用の強さが変わったものと理解される。詳細な理論計算や直接的な構造解析の研究が待たれるところである。

次に、Co上に吸着したNO分子の軌道磁気モーメントについての結果を図4に示す。吸収スペクトル（N K吸収端NEXAFS）には2本のピークが明瞭に観測されるのに対して、XMCDでは $\pi^*$ に相当するピークのみが観測されている。これは $\pi^*$ 軌道にのみ、磁気モーメントが誘起されているためと考えられる。K吸収端XMCDでは磁気モーメントについて定量的な議論はできないが、そのピークの符号からCoとの磁気カップリングの向きが分かる。この場合には、CoとNOの軌道磁気モーメントは互いに平行であることが判明した。この結果はCoの容易磁化軸の向きによらない。以前に我々が行った面内磁化を持つCo上のCOの軌道磁気モーメントはCoと反平行に向いていたが、これはNOとCOの電子構造の違いによるためと推測される。

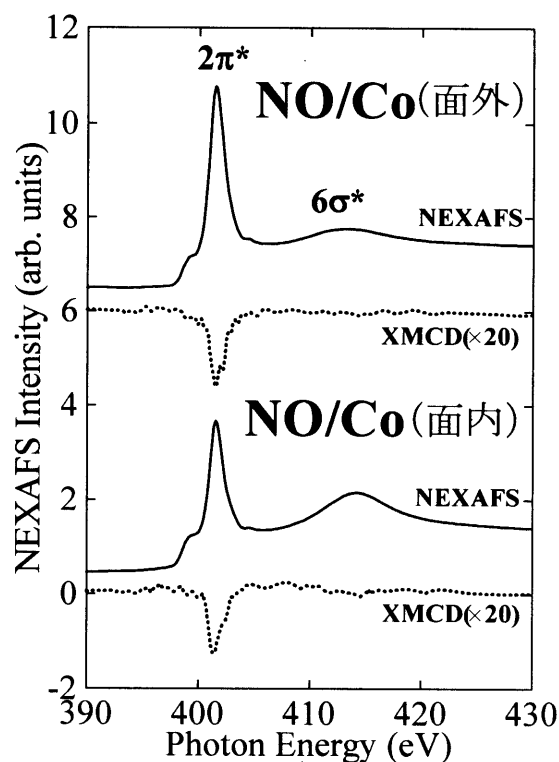


図 4. N K 吸収端 NEXAFS と XMCD

以上の結果をまとめると、図5のようになる。これらは誘起される軌道磁気モーメントの由来から理解できる。面直の場合では、ほぼ縮重している2つの $2\pi^*$ はCoの $3d$ 軌道と強く混成している。その結果、Coと同じ向きの軌道磁気モーメントが誘起されることになる。また、NOがもともと有している軌道磁気モーメントもCoの作る磁界のために同じ向きになる。面内の場合にも同様のメカニズムが作用しているが、誘起された軌道磁気モーメントはCoのそれとは逆を向くものに対してNOがもともと持つ軌道磁気モーメントはやはり同じ向きとなる。この様に、分子の電子状態の違いが異なる磁気構造を生み出すという結果が得られたが、それと同時に更なる疑問点も浮上してきた。今後も引き続いての研究が必要な分野であろう。

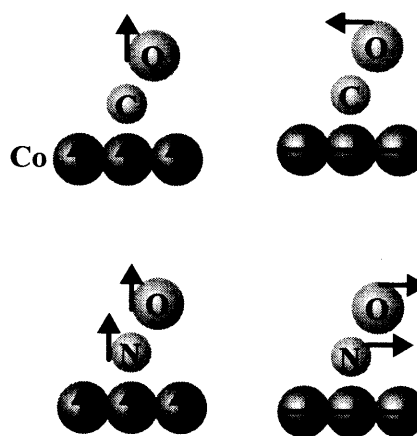


図 5. 軌道磁気モーメントの向き