

論文内容の要旨

論文題目 Spin reorientation transition of nickel and cobalt thin films
induced by molecular adsorption
(分子の吸着によって誘起されるニッケル及びコバルト薄膜の
スピン再配列)

氏名 松村 大樹

主な磁性原子が属する 3d 遷移金属原子においては、外殻軌道である 3d 軌道の軌道角運動量は配位子場によって大部分消失しているものの、わずかに残存した軌道角運動量がスピン-軌道相互作用を通じて、結晶磁性体における磁気異方性を作り出す。この磁気異方性エネルギーの値はおよそ μeV /原子と小さいものであり、現象としては磁石がどの方向を向くかという簡単な問題であるものの、遍歴磁性体における磁気異方性の問題は理論的解釈が難解なものとなっている。ところがポテンシャルの対称性の断裂が生じている表面や界面のような場においては、バルクと比べて磁気異方性エネルギーは 3 桁程度も高くなっていると考えられている。そしてその影響が強く作用する磁性薄膜では、磁気双極子相互作用としてはエネルギー的に最も不安定な配置である垂直容易磁化軸を始めとする、バルク状態では見られない多様な磁気異方性が引き起こされている。

一方、金属表面における吸着現象の研究は、主に触媒反応機構の解明という観点から始まり、その吸着状態や構造が数多くの系において調べられてきた。それにより、吸着分子が温度や面指数といったパラメータによって様々な配置を取ることや、表面における反応性が吸着様式によって異なることなどが明らかになっている。吸着現象は表面磁性原子との化学結合を通して、磁性薄膜の強い表面磁気異方性に様々な影響を与える可能性も考えられる。本研究においてはこのような表面化学的視点を考慮に入れ、表面における気体分子の吸着現象と磁性薄膜における磁気異方性との間に生まれる相互作用を理解することで、表面化学と磁気物性との接点を見出すことを目標とした。放射光軟 X 線を用いた X 線光電子分光法 (XPS) や X 線光電子回折法 (XPD) は吸収分子の配向や電子状態、吸着サイトに関する情報を与える方法であり、また、X 線磁気円二色性 (XMCD) は元素選択的に磁氣的性質を調べる有用な方法である。本研究ではこれら内殻分光法を用いることで、

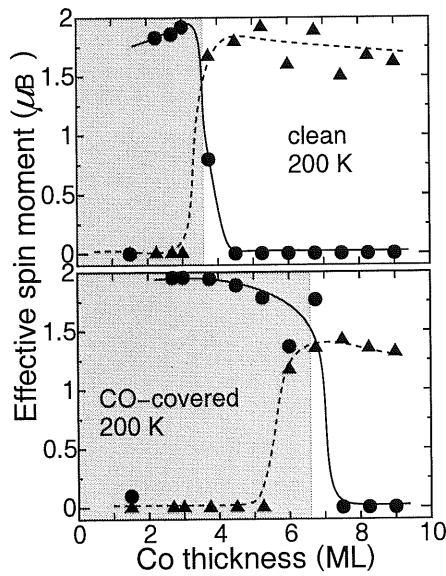


図 1: 200 K での CO 吸着前後における表面垂直方向 (実線、●) と平行方向 (破線、▲) の Co/Pd(111) のスピン磁気モーメント。影付きは垂直磁化領域。

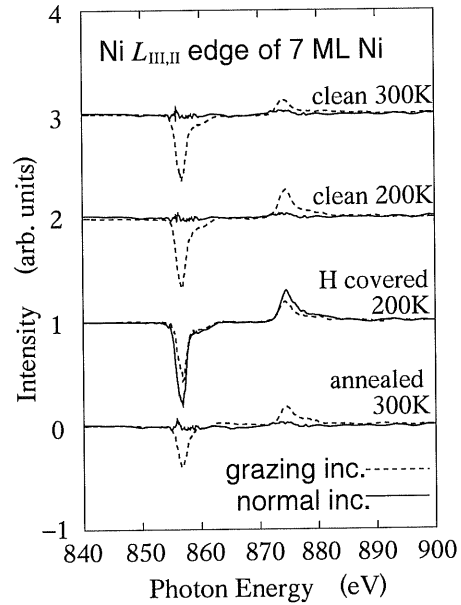


図 2: Ni/Cu(001) における水素吸着及び脱離過程の際の、主に垂直磁化を見る直入射 (実線) と主に平行磁化を見る斜入射 (破線) の XMCD スペクトル。

特定の膜厚において垂直方向の容易磁化軸を持つ銅 (001) 上のニッケル薄膜及びパラジウム (111) 上のコバルト薄膜に対して、表面に水素や一酸化炭素などの気体を吸着させた際の磁気物性の変化を調べた。

XMCD、XPS、XPD 等の測定は、私が所属する研究室が中心となって製作した軟 X 線ビームライン BL-7A にて行なった。Co/Pd(111) 磁性薄膜上に基板温度 200 K にて CO を吸着させると、それまで表面平行方向の磁化を持っていた Co 薄膜が、表面垂直方向へとスピン再配列を起こしうることを、Co $L_{III,II}$ 端における XMCD の測定によって発見した。各膜厚での CO 吸着前後の表面平行方向と垂直方向の磁化の変化の様子を図 1 に示す。これから、CO 吸着前は転移膜厚が 3.5 ML であり、垂直方向の容易磁化軸はそれ以下の領域においてのみ出現することが分かる。一方、基板温度 200 K にて CO を吸着させた薄膜は転移膜厚が 6.5 ML であり、吸着前と比べて厚い方向に 3 ML ほどシフトしている。CO 吸着前後の転移膜厚に囲まれた 3.5–6.5 ML の領域では、CO 吸着により表面平行方向から垂直方向へのスピン再配列が発生する。同様な現象は、Ni/Cu(001) 磁性薄膜上に H または CO を吸着させた際にも観測され、特に図 2 にあるように H の吸着においては、昇温脱離に伴う可逆的なスピン再配列を行なうことが分かった。これらの現象は、

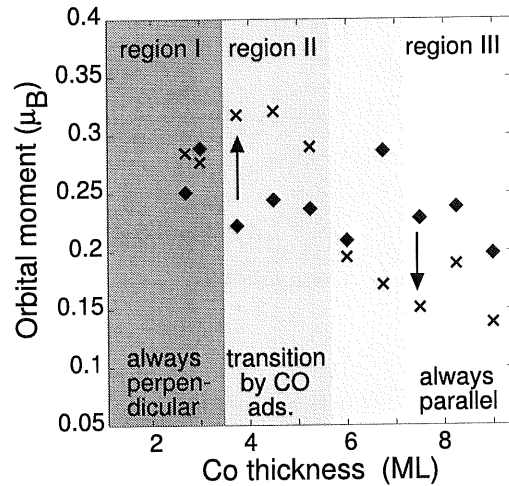


図 3: Co/Pd(111) の 200 K での CO 吸着前後における軌道磁気モーメント。◆は清浄表面膜、×は CO 吸着膜。

ある条件においては気体分子の薄膜表面への吸着が、表面垂直方向の磁化軸を安定化させることを示している。

磁気異方性に寄与するのは軌道磁気モーメントであり、この吸着前後の変化を観察することで、磁気異方性に関する直接的な知見を得ることが出来る。XMCD スペクトルから得られた CO 吸着前後における Co/Pd(111) の軌道磁気モーメントの値を図3に示す。これから、CO の吸着は表面垂直方向の軌道磁気モーメントには大きな影響を与えないものの、表面平行方向の軌道磁気モーメントには減少させる作用を持っていることがわかる。表面という場に着目すると、面外軌道の方が面内軌道と比べて軌道角運動量の消失が起こりにくいと考えられることから、薄膜表面は平行方向を嗜好する磁気異方性を持っているであろうと思われる。CO の吸着はそれを弱める方向に作用しており、その結果として垂直方向の容易磁化軸が安定化されるものと考えられる。また、Ni/Cu(001) においては、H と CO それぞれの吸着に対しての軌道磁気モーメントの変化を観測し、これらは一見同様なスピン再配列を引き起こすものの、その要因が異なっていることを見出した。このような作用は、CO が分子軸を表面垂直方向に保ったまま吸着し、H は原子状態になり表面の孔に吸着するというモデルによって解釈が可能であり、表面吸着現象による磁気異方性の変化の起因を、初めて原子レベルの視点から理解することが出来た。

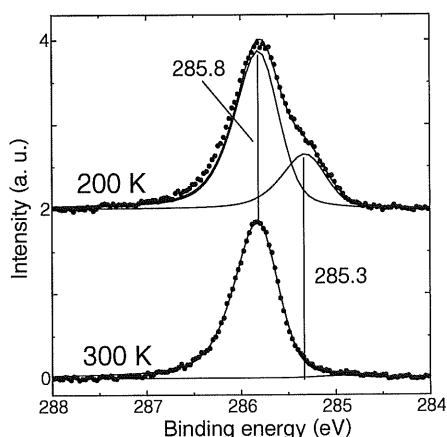


図 4: Co/Pd(111) の CO 吸着温度 200 K と 300 K における、励起光エネルギー 430 eV での C 1s X 線光電子分光。

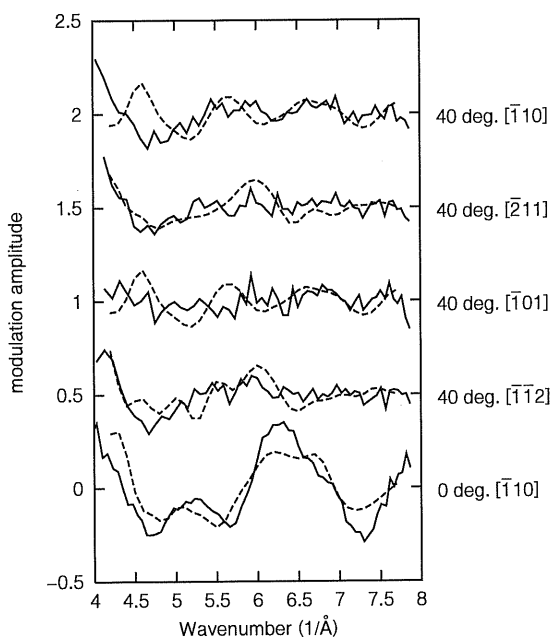


図 5: Co/Pd(111) の CO 吸着温度 300 K での 5 種類の電子放出角に対する XPD スペクトル。実線は実験結果で破線は atop サイトへの吸着モデルに対するシミュレーション結果。

一方、Co/Pd(111) においては、基板温度を 300 K にして CO を吸着させた場合には転移膜厚の変化が起きず、200 K 吸着の際のような垂直容易磁化軸の安定化は観測されることが分かった。この相違は単なる吸着温度の違いによる吸着量の差ということで理解できる問題ではなく、新たな立場からの解釈が求められる。そこで、表面における局所的な吸着構造を決定するために、XPS によって表面吸着種の化学シフトを観測した。図4に見られるように 300 K 吸着時の C 1s スペクトルは一本のピークからなり、吸着サイトが一種類であることを示している。一方、200 K における吸着では 300 K 吸着の際と同様

なピークに加えて肩構造のピークが現れており、複数の吸着サイトがあることを示している。これらの吸着構造を決定するために、入射光エネルギーを変化させた XPD を観察することによって吸着サイトの帰属を行なった。その結果、図 5 に示すように、300 K の吸着においては atop サイトに CO が吸着するというモデルで良く再現できることがわかった。一方、200 K における吸着構造に対しては、300 K 吸着の場合と同様な atop サイトへの吸着に加えて、半分程度の量が bridge あるいは hollow サイトへランダムな吸着を起こしているというモデルで解釈できた。このように、異なる磁気異方性の変化を引き起こす 2 つの吸着温度に対して、それぞれの表面吸着構造が異なっていることを明らかにできた。

表面吸着構造と磁性薄膜の磁気異方性との関連性を探るために、XMCD と XPS を同一条件下で測定した。図 6 には吸着-昇温脱離-再吸着といった一連の CO の表面吸着状態の変化に対して、CO の atop サイト吸着量、bridge(hollow) サイト吸着量と、それに対応する Co 薄膜の垂直磁化の立ち上がり、消失といった変化の様子をまとめた。bridge(hollow) サイトへの吸着及び脱離が Co 薄膜のスピン再配列と良く対応していることが見てとれる。このことから、CO 分子の表面吸着現象が引き起こす Co 薄膜の磁気異方性変化は、表面における CO 分子の吸着様式に依存しているということがわかった。これはエネルギー的に再安定な吸着サイトである atop サイトへの吸着は磁気異方性に影響を与えず、bridge(hollow) サイトへの吸着のみが磁性薄膜のスピン再配列を引き起こしているということである。このように、これまで現象としては表面吸着による磁性薄膜の磁気異方性変化が見出されていたが、本研究では化学吸着が引き起こす磁性薄膜の表面軌道磁気モーメントの異方的な変化、及び、表面吸着構造と薄膜の磁気異方性との関連性を発見し、電子状態と構造それぞれの原子レベルからの視点において、気体分子が磁性薄膜に与える磁気物性の変化の起因を明らかにすることに成功した。これは薄膜磁性における表面化学的立場からの研究の重要性を示しているものと考えられる。

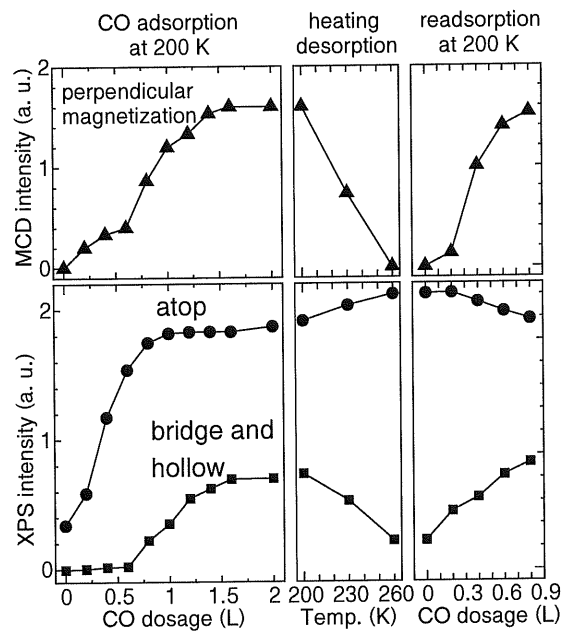


図 6: 吸着及び脱離の一連の変化における CO のサイト別吸着量及び Co の垂直磁化。