

最近の研究から

CO 吸着によって生じる Fe/Cu(001) 薄膜の新たな磁気状態

阿部 仁¹, 雨宮健太², 太田俊明³

¹ 慶應義塾大学理工学部化学科, ² 物質構造科学研究所, ³ 立命館大学

CO adsorption induced anomalous magnetic phases in Fe/Cu(001) films

Hitoshi ABE¹, Kenta AMEMIYA², and Toshiaki OHTA³

¹ Keio University, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan

² Institute of Materials Structure Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³ Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

1. はじめに

物質の表面や界面では、バルクとは異なる物性が発現することが知られている。磁性分野でも、薄膜やその表面の磁性の特殊性から、様々な研究が行われている。

磁性薄膜に特徴的な現象として、面直磁気異方性、スピン再配列転移などが挙げられる。現象としては広く知られているものの、その詳細についてはよくわかっていないことが多い。なぜ、どのように、面直磁化が実現するのか、スピン再配列転移が起こるのか、個々の系を詳細に検討し、知見を積み重ねる必要がある。

我々はこれまで、例えば Fe/Ni/Cu(001) のスピン再配列転移を観測し、実験的に得られた磁気異方性エネルギーを使ってその機構を解明してきた [1]。また、Fe/Co/Pd(111) ではスピン再配列転移と Fe 表面層の大きな面直磁気異方性を見出している [2]。

磁性薄膜の研究には放射光を利用した X 線磁気円二色性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) の実験が有効である。磁気円二色性とは、磁性体の左右円偏光に対する何らかの応答が異なる現象のこと [3] である。特に、X 線吸収を利用した MCD を XMCD と呼ぶことが多い。X 線吸収分光の一手法である XMCD は、左円偏光で測定し

た X 線吸収スペクトル (x-ray absorption spectrum, XAS) と右円偏光で測定した吸収スペクトルの差、として得られる。例として Fig. 1 に Cu(001) 基板上に成長させた Fe 3 原子層 (monolayer, ML) の直入射の XAS, XMCD スペクトルを示す。ここに示したように、試料の磁化もしくは円偏光の方向を反転させることによって、低エネルギー側 (707 eV 付近) の L_3 端のピークがつぶれ、高エネルギー側 (720 eV 付近) の L_2 端のピークが伸びた点線のスペクトル (ここでは便宜上「+」の吸収スペクトルと呼ぶ) と、逆に L_3 のピークが伸び、 L_2 のピークがつぶれた破線のスペクトル (「-」の吸収スペクトル) が得られる。これらの差が実線で示した XMCD スペクトルである。XMCD には、磁化方向がわかることに加えて、元素選択性があること、スピン磁気モーメント、軌道磁気モーメントの分離定量ができることなどの特色がある。

このような XMCD は、磁性薄膜の研究に広く用いられているが、その磁性をより詳細に理解するためには、薄膜全体を「1枚」と捉えるのではなく、例えば、表面層、内部層、基板との界面層、のように層ごとに分解して情報を引き出すことが重要である。そこで我々は深さ分解 XMCD 法を開発し [4,5]、磁性薄膜研究に応用してきた。Fig. 2 に模式図を示す。この手法では、MCP を用いた Auger 電子収量法で測定を行う際、電子を出射角ごとにくわけて取り込む。電子の脱出深度の角度依存性から、試料表面からある程度

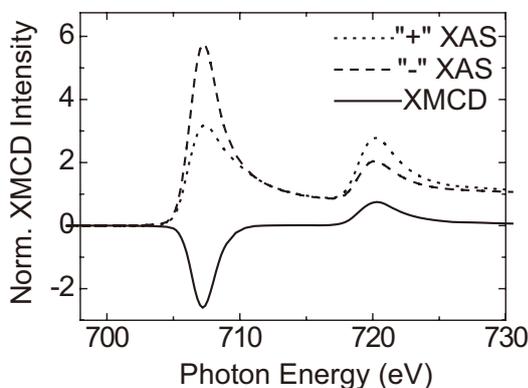


Figure 1 XAS and XMCD spectra of Fe(3 ML)/Cu(001). The dotted and dashed line spectra represent plus and minus XAS, respectively. The difference of these two is the solid line spectrum, which is the XMCD spectrum.

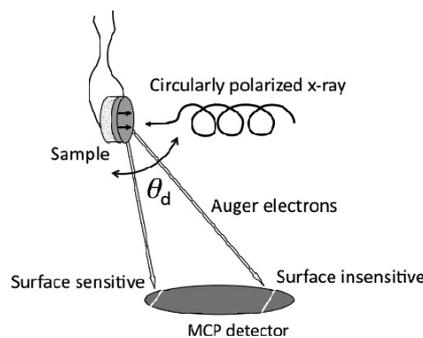


Figure 2 The schematic layout for the depth-resolved XMCD measurements.

角度を持って出射する電子は、比較的薄膜の深くから出てきた電子を多く含む。一方、試料表面の平行方向スレスレに出射する電子は表面近傍から出てきた電子が主体となっている。このため、スレスレ出射の電子を取り込んで得られたスペクトルは非常に表面敏感なもの、ある程度角度を持って出てきた電子によるスペクトルはそれほど表面敏感ではないもの、になる。物理的常識を考慮しながら適切なモデルをたてることで、非破壊に深さ方向の情報を引き出すことができる。

本稿では、典型的な磁性薄膜である Cu(001) 基板への Fe 薄膜への CO 吸着の効果について述べる。Fe 薄膜は Cu(001) 基板上にエピタキシャル成長し、fcc 構造、あるいは tetragonal に歪んだという意味で fct 構造、を示す。その磁性は、4 ML 以下では一様な面直磁化を示し、領域 I と呼ばれる。5-11 ML 程度の領域 II では表面 2 ML のみが強磁性相互作用を示し、3 ML 目以下では反強磁性あるいはスピン密度波と呼ばれる状態になっている [6]。12 ML 以上では Fe 本来の bcc 構造へと転移し、面内磁化となる。一方、磁性薄膜の磁気異方性は、原子や分子の吸着によって大きな影響を受けることが知られている。例えば、CO/Co/Pd(111) 系では CO 吸着により、面内磁化から面直磁化へとスピン再配列転移を起こすことが報告されている [7]。この結果から、CO が面直磁化を安定化するとされている。ところが、このような分子吸着の実験はあまり系統的に行われておらず、吸着の効果は完全には理解されていない。そこで今回、典型的な磁性薄膜である Fe/Cu(001) に CO 分子を吸着させる実験を行い、新たな磁気状態を見出した [8]。Fe 2 ML では、CO 吸着前後共に面直磁化を示し特に変化は見られなかったが、Fe 3, 4 ML では、CO 吸着によって面内磁化へ転移した。CO/Fe(4 ML)/Cu(001) に対して、深さ分解 XMCD 法を用いて詳しく調べると、表面 2 ML では磁化が消失し、Cu 基板との界面側 2 ML のみ磁化が残っていることがわかった。

2. 実験

XMCD 実験は、KEK-PF の軟 X 線ビームラインである BL-11A, 及び東大 RCS 所属 BL-7A にて行った。1.5 kV の Ar イオンスパッタ、900 K のアニールを繰り返して Cu(001) 単結晶基板の清浄表面を得た。この Cu(001) 上に、RHEED 観察を行いながら膜厚を制御して Fe を蒸着し、試料とした。CO 分子は、バリアブルリークバルブからの曝露によって Fe 薄膜上に飽和吸着させた。CO 吸着前後で XMCD 測定を行い、比較した。試料はコイルにパルス電流を流し、磁化させるのに十分な 700 gauss で磁化した。Fe *L* 端 X 線吸収スペクトルは部分電子収量法により測定した。XMCD スペクトルは、薄膜の磁化を反転させ、反転前後の吸収スペクトルの差として得た。円偏光度はおよそ 80% であった。直入射 (normal incidence, NI) 及び斜入射 (grazing incidence, GI) のスペクトルから磁化方向を決定した。ここで GI は基板法線方向から 60° (基板表面から 30°) である。深さ分解 XMCD 法 [4,5] は、イメージング型マイ

クロチャンネルプレート (MCP) 検出器を用い、そこに入る電子の出射角の違いから検出深度を制御して行った。

3. 結果, 考察

Fig. 3(a, b) に Fe 2 ML の, Fig. 3(c, d) に Fe 4 ML の CO 吸着前後の Fe *L* 端 XMCD スペクトルを示す。CO 吸着前は、Fe 2 ML, 4 ML ともほぼ同じ XMCD スペクトルであった。NI の XMCD スペクトル強度が GI のおよそ 2 倍である。XMCD が磁化の X 線入射方向への正射影 (コサイン成分) を見ていることを考えると、これらの試料は面直磁化であることがわかる。面直磁化の際の NI の XMCD 強度を $\cos 0^\circ = 1$ とすると、GI では $\cos 60^\circ = 1/2$ となるからである。

これらのスペクトルから Sum rules [9,10] に従ってスピン磁気モーメント (m_s) を求めると 2 ML では $2.3 \mu_B$, 4 ML では $2.5 \mu_B$ であった。また、3 ML でも $2.4 \mu_B$ であった。このように領域 I の清浄 Fe 薄膜は、およそ $2.4 \mu_B$ の m_s を持ち、面直磁化であった。これは文献 [6] と一致する。

次に、CO 分子が吸着した CO/Fe(2 ML)/Cu(001) 及び CO/Fe(4 ML)/Cu(001) について述べる。Fig. 3(c) に示した CO/Fe(2 ML)/Cu(001) の XMCD スペクトルは Fig. 3(b) の CO 吸着前の Fe(2 ML)/Cu(001) とほぼ同じである。すなわち、NI の XMCD 強度が GI の 2 倍であり、面直磁化であることがわかる。また、XMCD 強度そのものも変化はなく、実際に m_s を求めると $2.3 \mu_B$ と得られた。つまり、Fe(2 ML)/Cu(001) は CO 吸着の影響を特に受けないと言える。

ところが、Fe(4 ML)/Cu(001) への CO 吸着では様子が全く異なる。Fig. 3(d) に示したように、NI 測定では XMCD 強度がゼロであった。一方、GI 測定では XMCD が観測された。NI で XMCD が見られないことは、薄膜の磁化が法線方向にはゼロであることを意味している。つまり、この CO/Fe(4 ML)/Cu(001) は面内磁化である。従って、

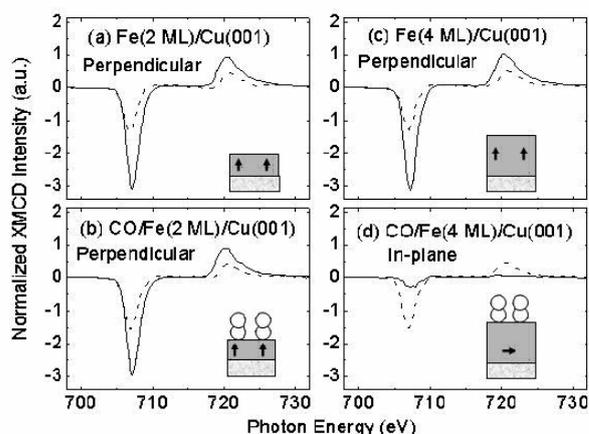


Figure 3 The XMCD spectra of Fe(2 ML)/Cu(001) before (a) and after (b) CO adsorption. Solid lines represent spectra measured in NI geometry, dashed lines in GI geometry. These XMCD spectra show perpendicular magnetization. The XMCD spectra of Fe(4 ML)/Cu(001) before (c) and after (d) CO adsorption. The XMCD spectra of (c) show perpendicular magnetization, while those of (d) show in-plane magnetization.

Fe(4 ML)/Cu(001) は CO 吸着によって面直磁化から面内磁化へとスピン再配列転移を起こしたことがわかる。

また、この CO 吸着後の面内磁化の GI の XMCD 強度は、CO 吸着前の面直磁化の NI のそれと比べると半分程度になっていることがわかる。実際、CO 吸着後の GI の XMCD スペクトルから m_s を求めると、 $1.1 \mu_B$ であり、CO 吸着前の $2.4 \mu_B$ と比べて半減していた。また、CO/Fe(3 ML)/Cu(001) も面内磁化へと転移し、 m_s は $1.5 \mu_B$ であった。なお、GI の m_s を求める際には、磁化方向と光の進行方向とのなす角が 30° であることを考慮した補正を行った。

ここで、CO/Fe(3 ML)/Cu(001) の $1.5 \mu_B$ という値は元の $2.4 \mu_B$ のおよそ $2/3$ であり、CO/Fe(4 ML)/Cu(001) の $1.1 \mu_B$ という値は、元の値の約半分である。これはどういう状況なのであろうか。 $1.5 \mu_B$ や $1.1 \mu_B$ などの中途半端なスピン磁気モーメントが一様に並んでいる状況は想像し難い。Fe 3 ML であれば、3 ML のうちのどこかの 1 ML 分が磁化を消失し、残り 2 ML 分が磁化を保持しており、見かけ上 $2/3$ の値が観測されたと考えられる。Fe 4 ML の場合も同様に、4 ML のうちの 2 ML 分が磁化を消失し、残り 2 ML 分が磁化を保持し、見かけ上半分の値を示していると考えられる。では、磁化を消失したのはどの部分であらうか。例えば 4 ML で考えれば、上側（表面側）2 ML に磁化が残り、下側（Cu(001) 基板側）2 ML の磁化が消失した状態、逆に上側 2 ML の磁化が消失し、下側 2 ML の磁化が残った状態、などが考えられる。Fig. 4 に下側に磁化が残ったと考えた場合の模式図を示した。このような状態になっていれば、通常の XMCD は薄膜全体のほぼ平均値を測定していることになるので、見かけ上、磁化が元の値の $2/3$ や $1/2$ に減少したように観測されることがわかる。

さて、もし本当にこのようになっていれば、深さ方向に感度を持つ手法で測定した場合、明確な検出深度依存性が表れるはずである。そこで、CO/Fe(4 ML)/Cu(001) の Fe の m_s について、深さ分解 XMCD 測定を行った。検出深度ごとに得られたスペクトルをそれぞれ解析し、 m_s を得た。得られた m_s の検出深度依存性を Fig. 5(a) に示す。検出深度が小さいということは、すなわち表面敏感であることに対応する。検出深度 x が小さくなるにつれて、検出深度 x

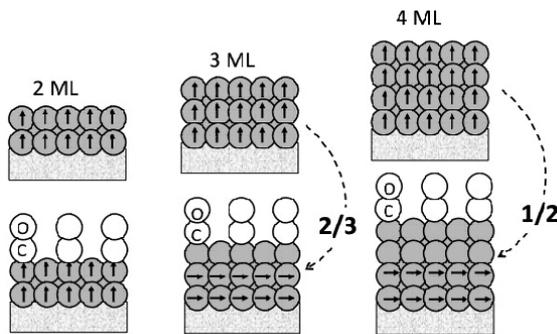


Figure 4 The schematic models of CO adsorbed Fe films. Solid arrows represent spin magnetic moment, or magnetization.

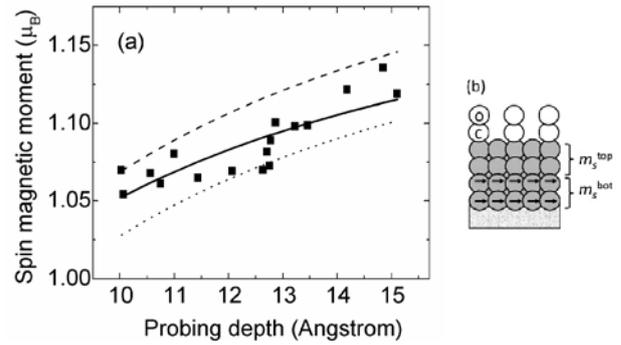


Figure 5 (a) The probing depth dependence of the effective spin magnetic moments, obtained by using the depth-resolved XMCD technique. The solid line represents the fitting result of $m_s^{\text{top}} = 0.17 \mu_B$, $m_s^{\text{bot}} = 2.31 \mu_B$. The dashed and dotted lines are the simulations, which details are written in text. (b) The related model to this plot.

で観測されるスピン磁気モーメント $m_s(x)$ が小さくなっていることがわかる。すなわち、表面の方で m_s が小さくなっている、あるいは消失していると推定される。

もう少し定量的に考察するために、4 ML の Fe を上側 2 ML と下側 2 ML の 2 つに分けたモデルを考える。上側、下側それぞれのスピン磁気モーメント m_s を m_s^{top} , m_s^{bot} とすると、検出深度 x で観測されるスピン磁気モーメント $m_s(x)$ は、 a を面間距離、 n を層の番号として次式で表される。

$$m_s(x) = \frac{m_s^{\text{top}} \cdot \sum_{j=1}^2 \exp\left(-\frac{(j-1) \cdot a}{x}\right) + m_s^{\text{bot}} \cdot \sum_{j=3}^4 \exp\left(-\frac{(j-1) \cdot a}{x}\right)}{\sum_{j=1}^4 \exp\left(-\frac{(j-1) \cdot a}{x}\right)}$$

Fig. 5(a) に、上側 2 ML の磁化が消失しているとし、下側 2 ML のスピンの値を変えた 2 つのシミュレーション結果を示す。破線が $m_s^{\text{top}} = 0 \mu_B$, $m_s^{\text{bot}} = 2.6 \mu_B$ 、点線が $m_s^{\text{top}} = 0 \mu_B$, $m_s^{\text{bot}} = 2.5 \mu_B$ のシミュレーション結果である。実験結果のプロットはこれら 2 つのシミュレーションの線の間にとまっており、上側 2 ML の磁化が消失したというモデルがよく成り立っている。実際、上の式を Fig. 5(a) のプロットにフィットすると、 $m_s^{\text{top}} = 0.17 \mu_B$, $m_s^{\text{bot}} = 2.31 \mu_B$ と求められた。すなわち、CO/Fe(4 ML)/Cu(001) は表面側 2 ML の磁化が消失し、下側 2 ML に $m_s^{\text{bot}} = 2.31 \mu_B$ の磁化が局在していると考えられる。この模式図を Fig. 5(b) に示す。深さ分解 XMCD 法を利用することによって、Fig. 4 に示したような状態になっていることが確かめられた。

では、Fig. 4 に示した状態になる要因をどう考えれば良いのだろうか。一見して、Cu(001) 基板界面側 2 ML は、いずれの膜厚においても、磁化方向の違いはあるが、磁化が生き残っている。また、Fe 3 ML では CO の吸着した表面 1 ML 分の、Fe 4 ML では CO の吸着した表面 2 ML 分の磁化がそれぞれ消失している。これらのことから、現象論的には、Cu(001) 基板は常に隣接する 2 ML 分の磁化を保持し、吸着 CO は最大で表面 2 ML 分の磁化を消失させ

る、と言える。

次の疑問は、CO/Fe(4 ML)/Cu(001)で表面側2 ML分の磁化が消失したのはなぜか、である。まず、電子構造の変化が原因として思い浮かぶ。吸着COとFeの間で電子のやりとりや軌道の混成が起こり、その結果磁化が消された、という話である。しかし、この説は今回の場合適当ではない。電子のやりとりや軌道の混成が原因であれば、Fe 2 MLでも3 MLでも4 MLでも、その最表面層は同じ振る舞いをする应考虑すべきであるが、そうっていない。ここで電子構造の変化に起因する磁化消失という考え方は否定されてしまう。次に考えるのは、結晶構造の変化である。COが吸着することで、表面のFe原子が動き表面再構成を起こすことは想像に難くない。単純に言うとCu(001)基板に従ったエピタキシャル成長の効果と吸着COの効果との綱引き、と言える。

結論から言うと、Cu(001)基板の効果の方が強力である。いずれの膜厚においてもCu(001)に従ったエピタキシャル成長の構造がCu(001)基板界面から2 ML目まではしっかりと保持され、CO吸着に際しても崩されず、結果として磁化も生き残る。ところがCu(001)基板界面から3 MLより遠い層、すなわち3 ML薄膜の最表面1 MLや4 ML薄膜の表面2 ML分は、吸着COによって構造変化を誘起され、その結果、磁化が消失する。このように考えると実験結果と辻褃が合う。

このような構造変化に起因する磁化の消失という考えはまだ仮説の域を出ないが、この仮説を支持するデータがXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) やEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), XPD (X-ray Photoelectron Diffraction)の実験から得られているところである。

4. まとめ

Fe(2-4 ML)/Cu(001)薄膜へのCO吸着の効果を実験的に深さ分解XMCD法を用いて調べた。Fe 2 MLでは、CO吸着前後共に面直磁化を示し特に変化は見られなかった。ところが、Fe 3 MLおよび4 MLでは、CO吸着によって面内磁化へ転移した。また、見かけ上磁化がそれぞれ、元の値の2/3, 1/2へと大きく減少した。CO/Fe(4 ML)/Cu(001)について深さ分解XMCD法を用いて詳しく調べると、表面2 MLでは磁化が消失し、Cu基板との界面側2 MLのみ磁化が残っていることがわかった。同様にCO/Fe(3 ML)/Cu(001)でも表面1 MLで磁化が消失し、基板側2 MLの磁化が残っていると考えられる。表面側での磁化消失は吸着COによる表面再構成が、基板側での磁化保持はCu(001)基板による薄膜結晶構造の保持が、それぞれ対応していると考えられる。これら構造については今後明らかにしていく予定である。

引用文献

- [1] H. Abe *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **302**, 86 (2006).
 [2] H. Abe *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 014424 (2008).
 [3] 太田俊明 編著, 『X線吸収分光法—XAFSとその応用

—』, アイピーシー (2002).

- [4] K. Amemiya *et al.*, J. Phys. Condens. Matt. **15**, S561 (2003).
 [5] K. Amemiya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 936 (2004).
 [6] W.L. O'Brien *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 9297 (1996).
 [7] D. Matsumura *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 024402 (2002).
 [8] H. Abe *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 054409 (2008).
 [9] B. T. Thole *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
 [10] P. Carra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).

(原稿受付日: 2008年9月16日)

著者紹介

阿部 仁 Hitoshi ABE



慶應義塾大学理工学部 助教
 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区
 日吉3-14-1
 TEL: 045-566-1592
 FAX: 045-566-1697
 e-mail: hitoshi@chem.keio.ac.jp

略歴: 2008年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。2008年慶應義塾大学理工学部化学学科助教。博士(理学)。

最近の研究: 薄膜, 表面磁性, 表面化学。

趣味: 運動, 音楽, 読書 (PF News)。

兩宮健太 Kenta AMEMIYA



物質構造科学研究所 准教授
 〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1
 TEL: 0298-64-5656
 FAX: 0298-64-2801
 e-mail: kenta.amemiya@kek.jp

略歴: 1999年東京大学大学院理学系研究科助手。2006年物質構造科学研究所助教授(2007年より准教授)。博士(理学)。

最近の研究: 軟X線光学系の開発, 深さ分解XAFS法の開発と磁性薄膜への応用。

趣味: アウトレットモールめぐり。

太田俊明 Toshiaki OHTA



立命館大学 教授
 〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1
 TEL: 077-561-2771
 FAX: 077-561-8577
 e-mail: ohta@fc.ritsumei.ac.jp

略歴: 1971年東京大学理学系大学院修了。1979年高エネルギー物理学研究所助教授。1986年広島大学理学部教授。1992年東京大学大学院理学系研究科教授。2006年立命館大学教授・SRセンター長。現在に至る。理学博士。

最近の研究: 軟X線分光, 赤外分光。

趣味: 古寺巡礼。