

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

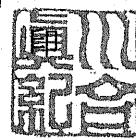
平成 19 年度

修士論文

Au(111)微傾斜面上に形成した 3d 遷移金属
低次元ナノ構造の磁気的特性

2008年1月29日提出

指導教員：川合 真紀 教授



66139：広瀬正明

1,序論	3
1.1 磁気記録と磁気異方性	4
1.2 表面磁性	5
1.3 金属低次元構造の磁性に関する実験例	6
2,研究概要	8
2.1 金属微傾斜面上の遷移金属低次元構造	8
2.2 走査トンネル顕微鏡 (STM) 原理	13
2.3 X線磁気円二色性偏光 (XMCD) 原理	16
3,実験	21
3.1 サンプル準備	21
3.2 STM 実験	23
3.3 XMCD 実験	26
4,結果及び考察	31
4.1 Au(111)面上の 3d 遷移金属低次元構造	31
4.2 Au(788)面上の 3d 遷移金属低次元構造	36
4.3 Au(788)面上の Ni 低次元構造の磁気的特性	42
4.4 Au(788)面上の Mn 低次元構造磁気的特性	50
4.5 Au(788)面上の Fe 低次元構造の磁気的特性	56
5,結論	58
6,参考文献	59
7,謝辞	61

1、序論

近年磁気記録媒体の小型化、高密度化が進行しており、特に垂直磁気記録方式が注目されている。垂直磁気記録方式では、水平磁気記録方式のような隣接した磁区同士の反発がなく、逆に隣接する磁区同士に吸引力が働くため、面内磁気記録に比べて高密度で安定な磁化が得られるために大容量化することが容易である。磁気記録媒体の発展にしたがって、材料の薄膜化や記録ビットの低次元化が起こっており、磁気記録媒体のさらなる発展には金属の低次元構造におけるドメイン構造や先述の磁気異方性等の磁気的特性の更なる理解が不可欠である。しかしながら金属の低次元構造における物性は、熱揺らぎの影響や、対称性を失うことによる電子の局在化等により、三次元における物性とは異なった性質を示すことが知られている。表面原子は対称性を失うことで、結晶中に閉じ込められているバルクの原子が失っていた多くの物理パラメータの自由度の多くを回復する。そのため、表面物理の分野は大きな柔軟性を持ち、様々な可能性を秘めた分野であるとして研究が進められている。ここ数十年の間、金属の低次元構造の磁性に関して数多くの理論研究がなされており、非磁性貴金属上に形成した 3d 遷移金属の低次元構造について強い磁気モーメントを示すことが予測されている[1,2]。また、表面技術の発達により、近年では実験研究も多く為されており、例えば Pt(111)微傾斜面上の Co の一次元構造[3][4]や、Cu(111)微傾斜面上の Fe の低次元構造[5][6]や、Au(111)微傾斜面上の Fe 低次元構造[7]において短距離強磁性秩序を持った超常磁性や、強い面直磁気異方性、そして低温で磁場の印加により長距離強磁性秩序が出現することが発見されている。また W(111)面上の Fe 低次元構造[8]において長距離強磁性秩序を持った強磁性や、強い面直磁気異方性が発見されている。本研究では、Au(111)微傾斜面上に形成した 3d 遷移金属の低次元ナノ構造について、STM(走査トンネル顕微鏡)測定により構造及び成長様式を、XMCD(X線磁気円二色性偏光)測定により磁気的特性、特に磁気異方性について調べている。

1、1 磁気記録と磁気異方性

磁気記録はこれまで、磁気テープやディスクを平面方向に磁化する記録方式が長らく使われていた。しかし、水平磁気記録方式では記録密度を高めると1ビットの記録に用いる領域(磁区)が小さくなり、周囲の磁区と打ち消しあって磁力を失ってしまうため、ある程度以上密度を高められなかった。1970年代に、水平磁気記録の弱点を克服し記録密度を向上させる方法として岩崎俊一により垂直磁気記録方式が提唱され[9][10]、21世紀になり実用化が進み、2008年にはハードディスク装置(HDD)の出荷量のほぼ全てが垂直型(世界で5億台以上)に変わると言われている。垂直磁気記録方式では、磁界の方向が記録面に対して垂直であり、密度を高めても磁区を大きく取ることができ、また周囲の磁区同士が磁力を強めあう性質を持っているため、面内磁気記録に比べて高密度化が実現できる[11]。また、磁気記録媒体を小型化し極端に薄い媒体を作ると、熱揺らぎの影響が無視できなくなり、時間と共に記録が消えてしまうという問題がある。記録の安定性は記録媒体の磁気異方定数 $K_u(\propto M_s H_k, M_s: \text{飽和磁化}, H_k: \text{異方性磁界})$ と磁化領域の体積 V の積で決まるが、高密度の面内磁気記録ではこの定数が減り、残留磁化が熱に対して不安定になる。一方、垂直磁気記録は、 M_s が高く、厚い媒体が使えるため熱磁気緩和現象におけるビットの安定性が格段に向上している[12]。

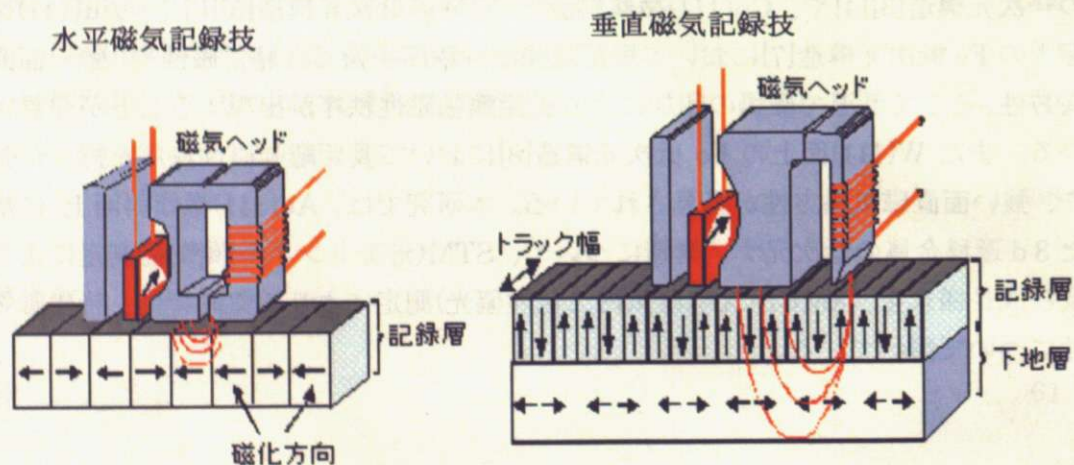


図 1.1.1 水平磁気記録と垂直磁気記録

1、2 表面磁性

金属の低次元構造における物性の理解には、表面物性が重要となる。というのも低次元構造においては、系における表面部分の占める割合がバルクに比べ激増するからである。表面磁性特徴として、表面原子の磁気モーメントの性質が孤立原子の磁気モーメントに近いことが挙げられる。遷移金属などのバルクでは、フント則により電子のスピンと軌道角運動量の双方が共にできるだけ大きくしようとするため軌道角運動量が消失し、またパウリ排他律による原子間のスピン交換相互作用によって同じ向きのスピンが同一原子上に局在しにくくなる。そのためバルクでの磁気モーメントは多くの場合、孤立電子系の磁気モーメントに比べて小さくなる。一方、表面原子では、配位数の減少に伴いバンド幅縮や s-d 混成が減少することで、表面電子の局在化が起こり、ある程度自由電子の磁気モーメントに近くなる。図 1.2.1 は FLAPW (full potential linearized augmented plane wave) 法[13]を用いてそれぞれ常磁性状態と強磁性状態の bcc 構造の Fe (001) 表面及びバルクの局所状態密度を計算したものである[14]。常磁性状態では表面状態でのバンド幅はバルクに比べ縮小し、表面状態の状態密度は増加しており、特にフェルミレベル E_F での値は 1.5 倍にもなっている。このことから、表面の磁気モーメントはバルクよりも強くなっていることが分かる。同時に、バルクと同程度の交換分裂によってスピン偏極した場合でも、表面部分の磁気モーメントはバルクに比べて大きくなることが分かる。

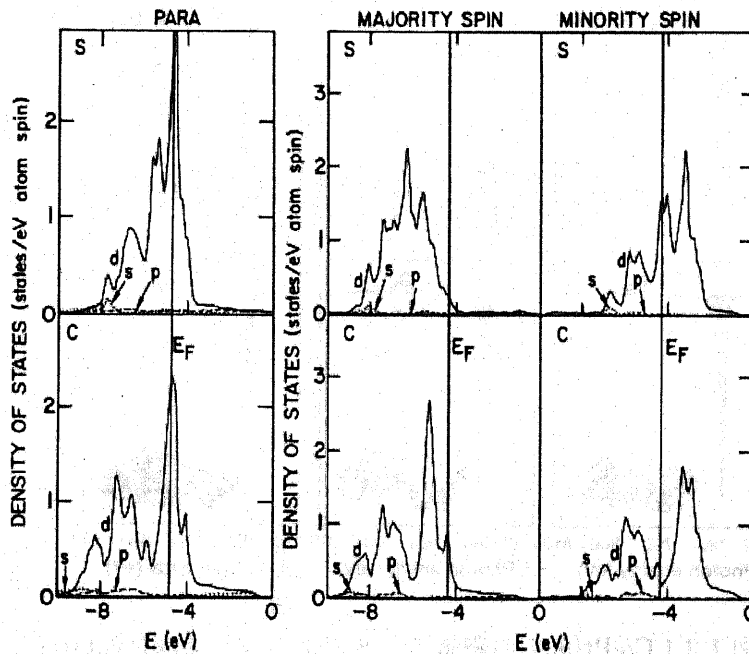


図 1.2.1 7 層 Fe (001) 薄膜の FLAPW 法による状態密度計算。PARA は常磁性。

s, p, d は領域 I 内での成分値。上段が表面、下段がバルク [14]

1, 3 金属低次元構造の磁性に関する実験例

遷移金属低次元構造の磁性の研究として、Gambardella らによる Pt (997) 基板表面上の Co1 次元鎖の研究[3,4]が有名である。彼らは、Pt (997) 微傾斜面上にステップに沿って Co の 1 次元鎖を形成し、その磁性を XMCD を用いて測定することで、Co1 次元鎖が低温で磁場の印加により長距離強磁性秩序が出現することを実験的に明らかにした。図 1.3.1 に示すように、Co 低次元構造は蒸着量が低くなり次元性が低くなるほど高い磁気モーメントを持つ。図 1.3.2 のように、 $T=45\text{K}$ では短距離強磁性秩序を持ち、超常時性的な振る舞いを示し、ブロッキング温度 ($T_B=15\pm 5\text{K}$) 以下では、長距離秩序を起こし、強磁性的な振る舞いを示す。スピン格子モデルの予測では、有限の 1 次元鎖では磁化が短距離秩序を起こしてセグメントを作り、そのセグメント間の磁化方向が自発的に反転して打ち消しあうために、強磁性秩序は起こさない[15]とされているが、実際には吸着原子と基板間の相互作用により、強磁性秩序が起こることがあり得ることを示した。また、Pt 基板の影響により Co 一次元鎖の磁気異方性は本来のワイヤー進行方向[16]から表面（ワイヤー）垂直方向に変化している。

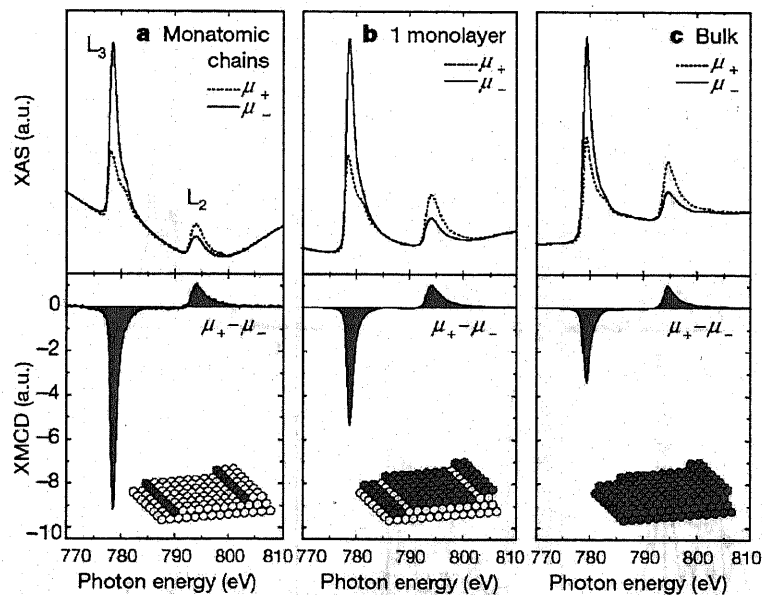


図 1.3.1 Co/Pt(997)の磁気モーメントの蒸着量依存性[4]

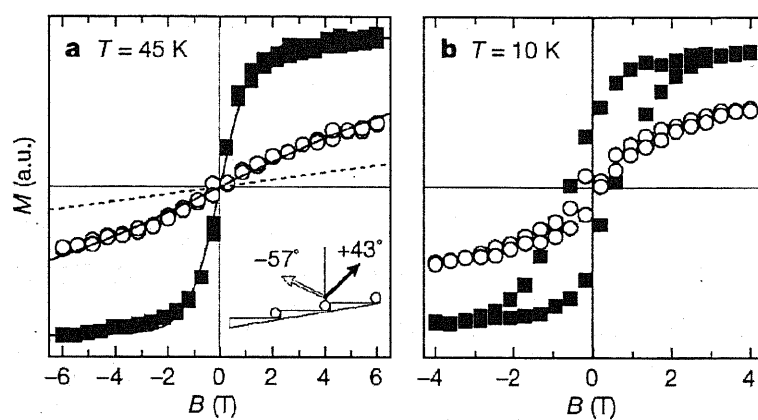


図 1.3.2 Pt(997)面上の Co 一次元鎖の磁化[4]

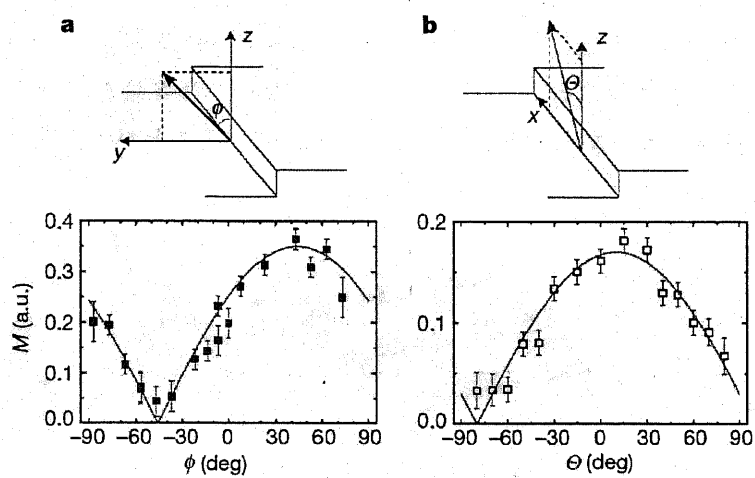


図 1.3.3 Pt(997)面上の Co 一次元鎖の磁気異方性[4]

2、研究概要

2. 1 金属微傾斜面上の遷移金属低次元構造

本研究では Au の微傾斜面 (788) 面上に Ni、Mn 等の 3d 遷移金属を微量蒸着させ、一次元原子鎖から二次元薄膜の範囲の低次元構造を形成し、STM 測定により低次元構造の構造及び成長様式を、XMCD 測定により磁気的特性について調べた。本研究では、Au(111)微傾斜面上に形成した Ni の低次元ナノ構造について、STM(走査トンネル顕微鏡)測定により構造及び成長過程を、XMCD(X線磁気円二色性)測定により磁気的特性やその磁気異方性について調べた。本研究で基板として用いた Au(788)表面は、Au(111)表面に対して $[-211]$ 方向に 3.5° の角度をつけて切り出すことで得られる微傾斜表面である。Au(111)表面は大部分が平坦なテラス構造であるのに対し、Au(788)表面はマクロスケールで均一な、直線的なステップが等間隔且つ平行に配列する構造を有する。基板原子と蒸着させる原子の組み合わせにもよるが、多くの場合微傾斜面を持つ基板に金属を蒸着させると、蒸着された金属原子はステップの下端にトラップされる。蒸着量を増すと、ステップに沿って一次元的に成長し、その後テラス方向に成長する。このように蒸着量を制御することで金属低次元構造の次元性を 0 次元から 1 次元、2 次元へと制御することができる[17] (図 2.1.1)。

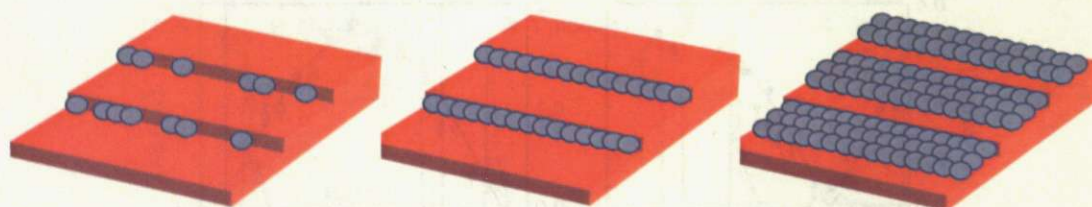


図 2.1.1 微傾斜面上の金属低次元構造

Au 基板

本研究ではステップが平行に走る Au(111)面の微傾斜面である Au(788)面を基板金属として用い、その上に金属原子を蒸着させて低次元構造を構築している。また、Au の d バンドはフェルミ準位に比べて十分に低いため蒸着させる 3d 遷移金属と Au 基板との d-d 相互作用が系の磁性に及ぼす影響は小さい。また Au のイオン化傾向は小さいので、清浄表面の作成及び維持が比較的容易であるという利点がある。

Au(111)表面

図 2.1.2 は Au(111)表面の STM 像である、Au(111)はほとんどが平らなテラス構造をしているが、右下のような階段状のステップ構造もところどころ存在する。テラスの部分に見えるジグザグの模様は、 $22 \times \sqrt{3}$ を基本単位としたヘリングボーン構造である [18]。これは、表面再構成の際に第 2 層目との原子配置がずれて生じた構造であり、表面第 1 層はゆがみ波打った形となる。一般的に、金属表面にある原子は、表面エネルギーを極小にするように再構成する。金属結合を形成する電子は、電子雲を広げて局在化することによって安定化する。表面原子の電子は、固体内部の方向にしか広がることができないために、表面電子状態を安定化するために固体内部表面へと変位する。このため、表面最外層の原子と 2 層目の原子との間隔はバルクの間隔に比べ数%縮んでいる。STM 像中で、明るく見える部分は盛り上がった部分であり、discommensuration line と呼ばれている。discommensuration line の外側はと同じく fcc 構造になっており、discommensuration line に挟まれている部分(幅の狭い部分)は hcp 構造を取っている [18][19]。discommensuration line は一定間隔で 120° 回転して走っているが、これは discommensuration line ができることによって緩和される表面エネルギーが凸部に垂直な方向のみであり、全体の表面エネルギーを緩和するためには、角度を変えて別々の方向にこの構造を作る必要があるためである。回転角が 120° であるのは、Au の fcc 構造に由来する。

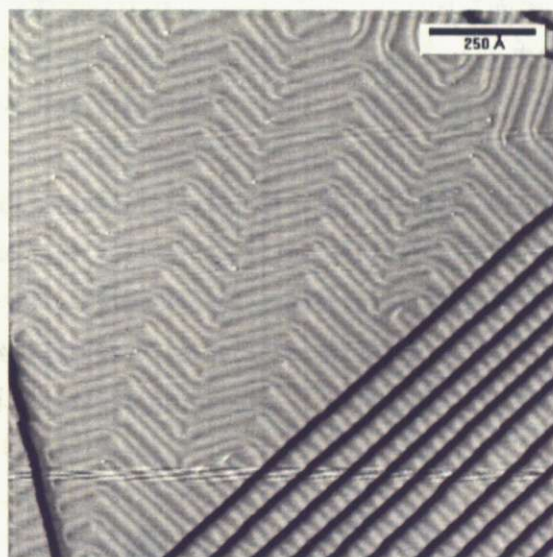


図 2.1.2 Au(111)表面の STM 像

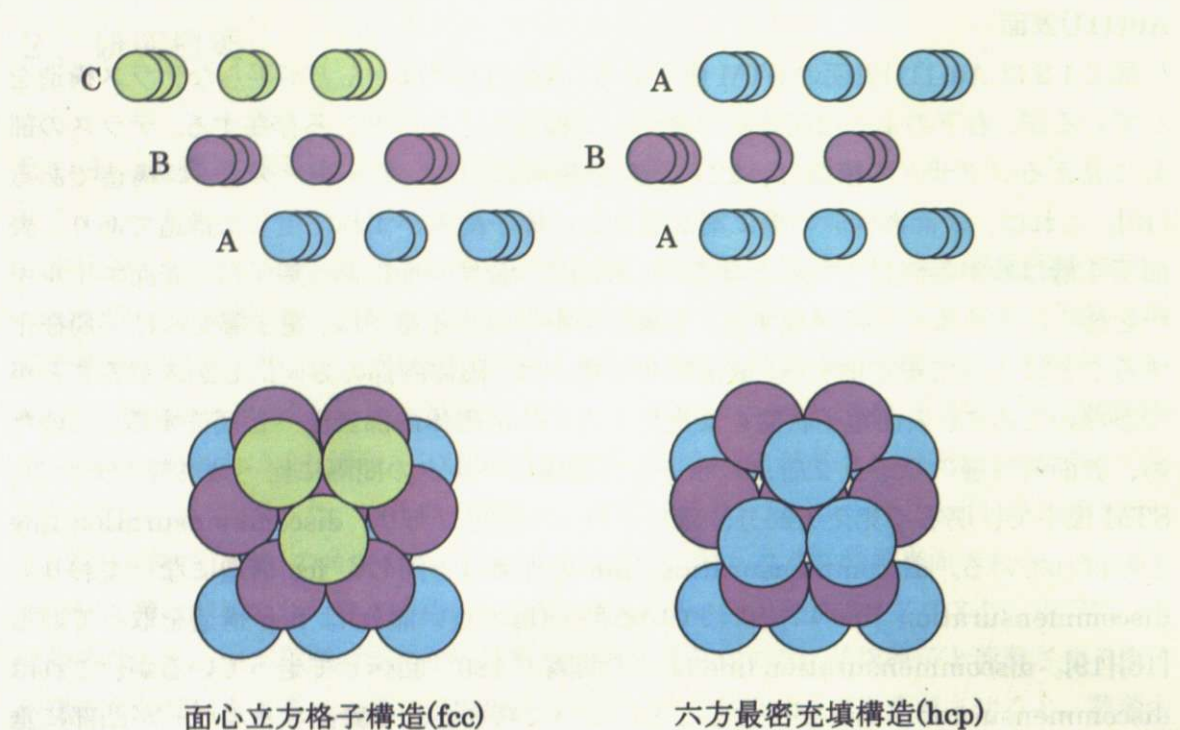


図 2.1.3 面心立方格子構造 (左) と六方最密充填構造 (右) の違い

Au(788)表面

Au(788)表面は Au(111)表面を $[-211]$ 方向に 3.5° 切り出した微傾斜面であり、大部分をテラスが占める Au(111)表面と異なり Au(788)表面はマクロスケールで均一なステップ構造 (階段状の構造) を有し、直線的なステップ端を有する。ステップ構造を構成する(111)テラスの幅は約 39\AA で、Au 原子 16 列分に相当する。ステップの段差は Au 原子 1 段である。図 2.1.5 は Au(788)面の STM 像であり、discommensuration line はステップに垂直な方向にのみできているのが分かる。これは、ステップ面ではステップが存在することにより、ステップ垂直な方向への表面ストレスは緩和しているため、ステップに平行な方向へのストレスのみを緩和する必要があるため、この方向にのみ Au 最表面が再構成しているからである。Au(111)の時と同様に、discommensuration line をまたいで fcc 構造と hcp 構造が交互に現れている。

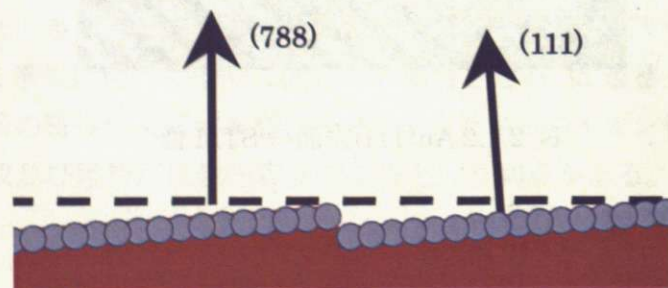


図 2.1.4 Au(788)面模式図

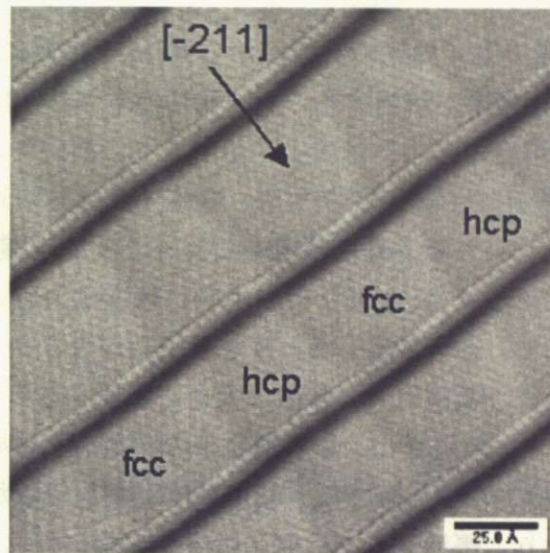


図 2.1.5 Au(788)STM 像

図 2.1.6 は Au (788)表面における角度分解光電子分光スペクトルを示している[20]。ステップに対して平行方向のスペクトルでは自由電子的な分散が見られるのに対し、ステップに対して垂直方向のスペクトルでは、フェルミエネルギー直下にほとんど分散のない2つの表面電子ピークが見られる。2つのピーク間のエネルギーギャップは、テラスの長さ $L=39 \text{ \AA}$ の量子井戸における $N=1$ と 2 のエネルギー差に相当している。つまり、Au(788)表面では、表面電子がステップにより強く散乱されてステップ間に閉じこめられた状態にあり、ステップで節となるような定在波のみが存在するというのである。

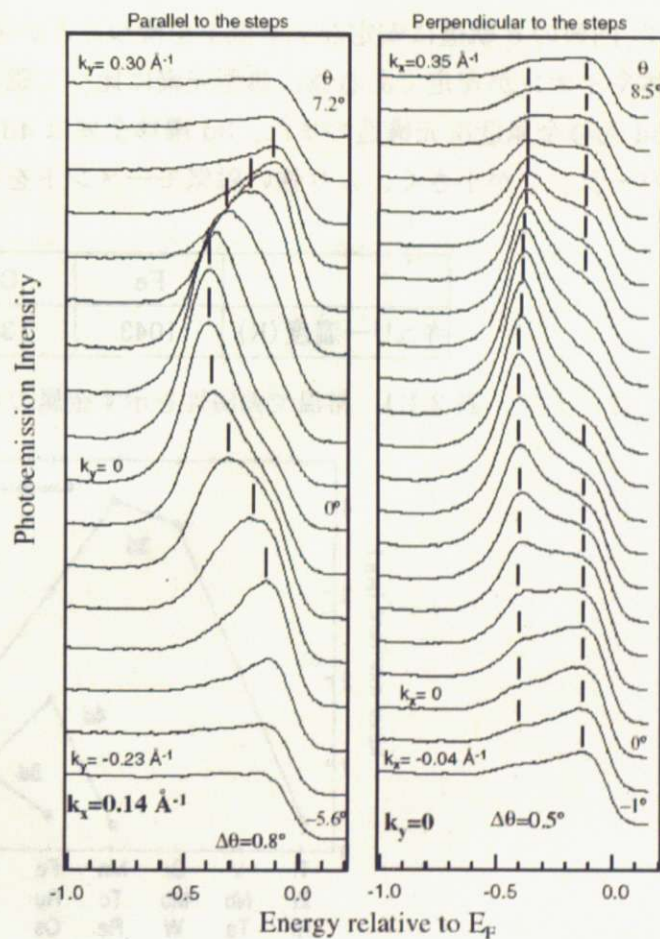


図 2.1.6 Au(788)表面の電子状態[20]

3d 遷移金属

3d 遷移金属とは周期表で第 4 周期の第 3 族から第 11 族の間に存在する元素であり、原子番号 21～29 番までの元素が該当する。遷移元素の単体は一般に高い融点と固さを有する金属である。3d 遷移金属の中には表 1 に示すように高いキュリー温度を持ち Fe、Co、Ni のように強磁性を示すものも存在する。遷移元素は典型元素とは異なり d 軌道が閉殻になっていない。そして原子番号の増加によって d 軌道電子が主に変化する。s 軌道ないし p 軌道電子については、主量子数の小さい軌道は大きい軌道を超えて外側に殆ど分布しないのに対して、d 軌道電子はより主量子数が大きい s 軌道、p 軌道の内側も外側に分布し、この性質は遷移元素の特徴に大きく影響を与えている。d 軌道電子が s 軌道の外側に分布するということは、s 軌道電子の核電荷遮蔽の効果が弱いことを意味しており、d 軌道が閉核でない元素では s 軌道準位が主量子数が小さい d 軌道よりも低くなる。この効果により、遷移元素では原子番号の増加に対し、s 軌道よりもエネルギー準位の高い d 軌道が変化することになる。典型元素では最外殻の不対電子は他の原子と共有結合することで安定化し不対電子の磁氣的性質が容易に打ち消されるのに対して、内殻の d 軌道に安定な不対電子を持つことが可能な遷移金属では不対電子を持つ単体やイオンが安定である為に典型元素に比べて磁氣的性質を発現するものが多い。

3d 遷移金属低次元構造のまた、3d 遷移金属は 4d、5d 遷移金属に比べて d 軌道のオーバーラップが小さく、より強い磁気モーメントを持つことが予測されている。[21]

	Fe	Co	Ni
キュリー温度 (K)	1043	1388	627

表 2.1.1 常温で強磁性を示す金属のキュリー温度

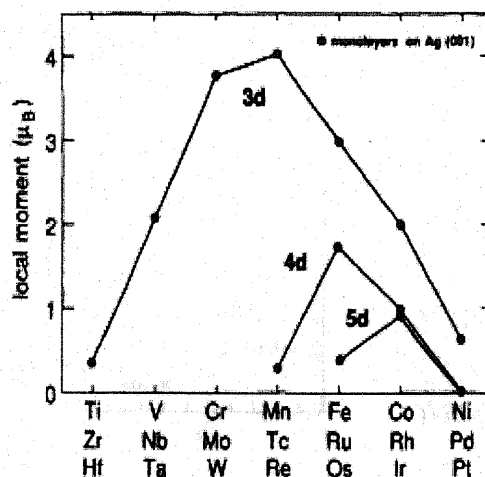


図 2.1.7 遷移金属の低次元構造における磁気モーメント[21]

2. 2 走査トンネル顕微鏡 (STM) 理論

STM (Scanning Tunneling Microscope) は 1982 年、ゲルト・ビーニツヒ (G. Binnig) とハインリッヒ・ローラー (H. Rohrer) らによって作り出された装置であり、表面を原子レベルで観察することができる [22]。STM は鋭くとがった金属の探針を伝導性材料の表面から 1 nm (10^{-9} m) 以下まで近づけた時に流れるトンネル電流という量子効果によって流れる電流をほぼ一定に保つように制御して試料表面を XY 方向に走査し、その時の各地点における高さ方向の圧電体の変形量を画像化することにより表面形状を表すものである。STM では、トンネル効果を利用するためにレンズ系を必要とせず、垂直方向 0.01 Å 以下、水平方向数 Å という非常に高い分解能が得られている。レンズ系を用いる光学顕微鏡では分解能は波長で制限されるため、光学顕微鏡や超音波顕微鏡ではたかだか数千 Å にとどまってしまう。また、トンネルバリアとして働く環境であれば、真空中でなくても STM は使用できるため、光学顕微鏡のようなたかだか数千 Å の分解能を持つ顕微鏡でしか使えなかった空气中、ガス中、液体のような環境下においても、その 1000 倍近い高分解能が得られる。さらに、自由に 1 個の原子・分子を動かす原子・分子マニピュレータとしての原子・分子の直接改変・走査手段としても大きな期待が寄せられている。

トンネル効果

図 2.1 に二つの金属平面電極間におけるトンネル効果の模式図を示す。自由電子モデルと WKB 近似を用いて計算すると、十分低電圧で $eV \ll \phi$ のとき、トンネル電流密度は、次式で与えられる。

$$J = \frac{\alpha \beta \Phi^{1/2} V}{z} \exp(-\alpha z \Phi^{1/2}) \quad (2.1)$$

$$\alpha = \frac{4\pi(2m)^{1/2}}{h} = 10.25 \quad (\text{nm}^{-1} \text{eV}) \quad (2.2)$$

$$\beta = \frac{e^2}{4\pi\hbar} \quad (2.3)$$

$$\Phi = \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \quad (2.4)$$

ここで、 ϕ_1 、 ϕ_2 は金属1、2の仕事関数、 m は電子質量、 e は電子電荷、 h はプランク定数である。なお、 $eV > \phi$ のとき現象は電界放出と呼ばれる。

普通の金属では $\phi = 1 \sim 5$ eVであるから、電極間距離 z を $0.1 \sim 0.3$ nm 変化させると、トンネル電流密度は約1桁変化する。これがSTMの垂直方向の極めて高い分解の由来である。

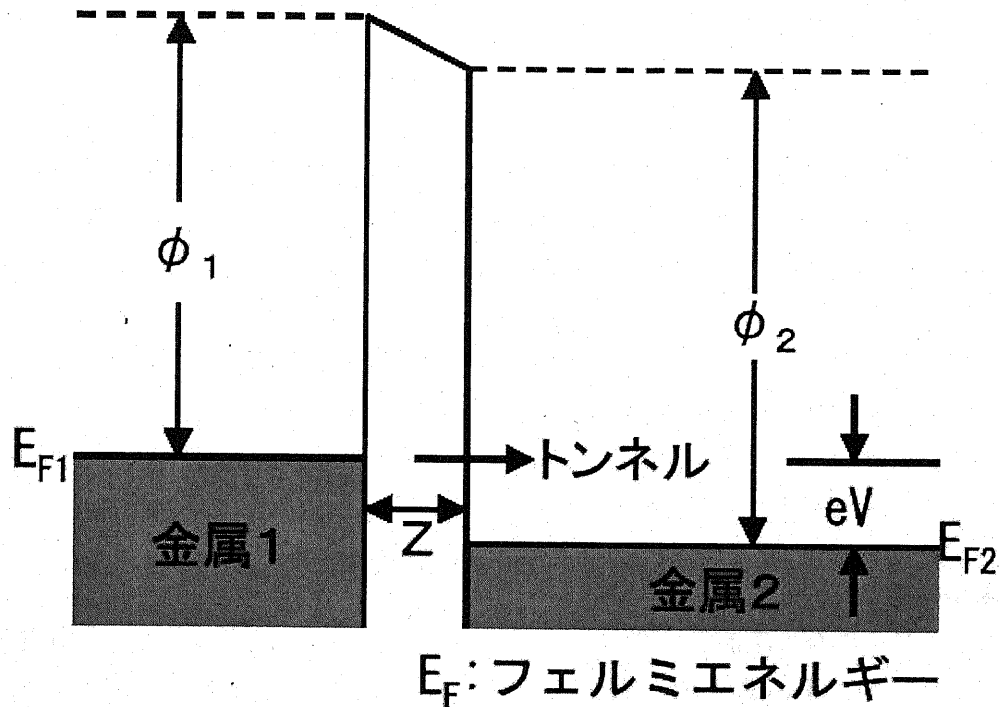


図 2.2.1 平面電極間におけるトンネル効果の模式図

STM の動作原理

図 2.2.2 に動作原理図を示す。金属の探針を 1 nm 程度、金属試料表面に近づけるとトンネル電流が流れる。トンネル電流が一定となるように、サーボ回路により Z 圧電体にフィードバックをかける。X 圧電体と Y 圧電体に走査電圧をかけて、探針を試料表面に沿って波線のように走査すると STM 像が得られる。試料表面の凹凸の情報はフィードバック電圧として得られ出力される。

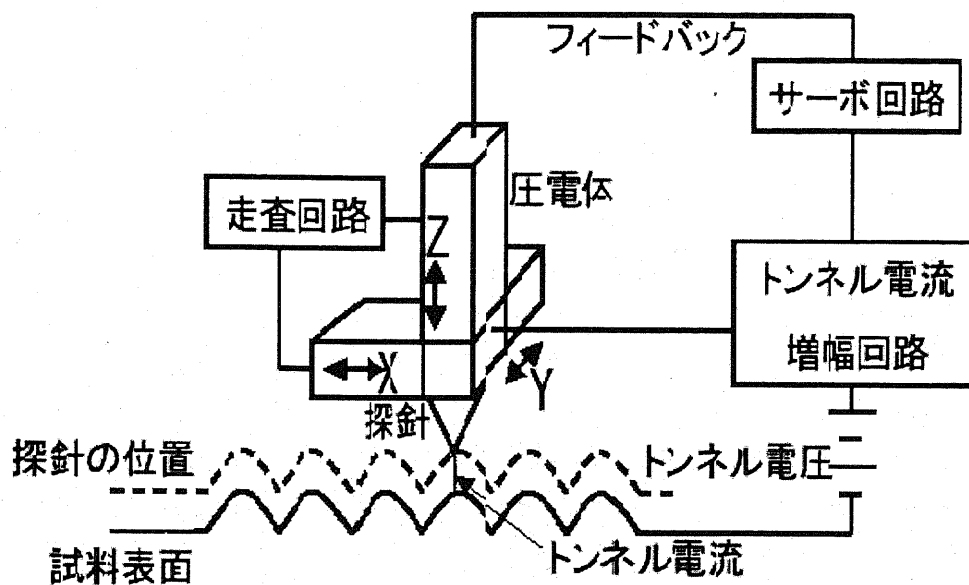


図 2.2.2 STM の動作原理図

STM の水平方向の分解能が 0.1 nm に達するのは、次のような理由による。トンネル電流は距離 z に指数関数的に存在するから、事実上、探針の先端の数原子からだけ最近接の試料表面にのみ電流が流れる。うまくいくと先端原子 1 個からだけ流れ、その場合、最近接の試料表面の原子に電流が集中するので、原子スケール (0.1 nm) の水平方向分解能が得られるのである。

また、トンネル電流にかかわる物理量として、

- ① 探針と試料表面の距離 z 。
- ② トンネルバリアの高さを決める探針と試料の仕事関数。
- ③ トンネルに寄与する状態の数を決める探針と試料の状態密度。
- ④ トンネルに寄与する電子の数を決める電子の分布関数。

の 4 つがあげられる。

上記の動作原理の説明に用いた通常の STM モードでは、試料表面の凹凸像を得ることができる。次に、 $d(\ln J)/dz$ から仕事関数 ϕ の分布が得られる。また、 J - V 特性や dJ/dV から電子の状態密度像を得られる。更に、光照射等による温度の局所的上昇は、電子の分布関数変化を通してトンネル電流に反映され、温度分布像を得ることもできる。

2. 3 X線磁気円二色性 (XMCD) 理論

X線磁気円二色性 (XMCD: X-Ray Magnetic Circular Dichroism) は、磁性体による円偏光 X 線の吸収係数が右回りと左回りで異なる現象である。XMCD は 1987 年に Schutz らによって Fe の $1s \rightarrow 4p$ 遷移に相当する K 吸収端 (硬 X 線領域) において初めて観測され[23]、1990 年には Chen らによって Ni の $2p \rightarrow 3d$ 遷移に相当する L_{2,3} 吸収端 (軟 X 線領域) においても観測された[24]。XMCD における磁気材料評価における最大の特徴は元素選択性にある。可視光ほか X 線以外の領域に置いても MCD が観測されているが、X 線を用いると内殻電子を励起する事で明確な元素選択性の特徴が得られる。さらに、主要な磁性元素は、放射光施設で利用可能な X 線エネルギー領域内に XMCD の測定対象となる吸収端を有するため、磁気測定手段としての XMCD の有用性をより高めている。

X線磁気円二色性の特徴と原理

磁化した物質 (磁性体) の左右円偏光に対する吸収係数の差を磁気円二色性 (MCD=Magnetic Circular Dichroism) という。近年になって円偏光放射光の利用により、X 線内殻吸収磁気円二色性 (XMCD=X-rayMCD) の実験と理論研究が可能になったが、この新手法は、磁性体を構成する各元素を特定し、かつ電子の軌道を選択したフェルミ準位 (EF) 近傍のスピン依存電子状態・磁気状態の直接的情報を与える。これは、光遷移の一電子内殻始状態がほぼ完全な原子的準位でよくわかっていること、内殻準位が元素に固有でかつ軌道に固有のエネルギーを有すること、内殻正孔のスピン・軌道相互作用がきわめて大きいこと、及び、電気双極子 (E1) 遷移の選択則により特定の軌道を狙い撃ちして光励起できること、による。特に、軌道総和則とスピン総和則は各元素のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの分離決定を可能にする。さらに、最近提唱された角度分解モード測定を利用すれば、異方性のきわめて強い系における 5 つの異方的磁気モーメントの分離決定が可能である。

本研究においては、Au 表面上に吸着した Ni、Mn の XMCD スペクトルを測定したので、 $3d$ 遷移金属の L 吸収端 ($2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d$ 遷移) を例にして XMCD の説明をする。まず、混乱を招かぬよう円偏光の回転の向きを磁気光学定義する。磁気光学では、光路上に静止した観測者から見て、光の進行方向にネジが進むように右ネジ回転する方向に光の電場 (E) が回転する場合を右巻き円偏光、反対回りを左巻き円偏光と定義する。そして、光子の波数ベクトル (k) 方向への角運動量の射影、つまりヘリシティ (h) は右巻き円偏光で $h=+1$ 、左巻き円偏光で $h=-1$ である。磁気光学では、量子力学的に光子と電子の角運動量交換を扱うからヘリシティ表現が適切である。

$h=+1$ 、または $h=-1$ の軟 X 線円偏光が試料の磁化方向に入射する場合を考える。円偏光吸収によって $2p$ 内殻正孔が生じると SO 相互作用が働き、 $2p$ 内殻準位は $2p_{1/2}$

と $2p_{3/2}$ 準位に分裂する。 $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ 内殻準位の波動関数の角度部分は Clebsch-Gordan 係数、球面調和関数 Y_l^m 、及びスピン関数 α と β を用いて容易に書き下ろせる。圧倒的に強い電気双極子 (E1) 遷移ではスピンは保存され、光子ヘリシティが $h=+1$ の円偏光吸収 (σ_+) では電子の軌道角運動量の z 成分が $+1$ だけ増え ($\Delta m_l=+1$)、 $h=-1$ の円偏光吸収 (σ_-) では電子の軌道角運動量の z 成分が -1 だけ減る ($\Delta m_l=-1$) ことを考慮すれば、 $2p \rightarrow 3d$ 円偏光相対遷移確率は図 2.2.1 の○内の数字になる。光子ヘリシティと $3d$ マジヨリティスピンが平行 (σ_+) と反平行 (σ_-) の配置における吸収係数をそれぞれ μ_+ 、 μ_- とし、XMCD を $\Delta\mu = \mu_+ - \mu_-$ で定義すると、フェルミの第2黄金則により、相対遷移強度が遷移確率と空準位状態数の積に比例することから、各 $3d$ 準位のホール数が異なることを考慮して、一般に LIIIII 内殻 XMCD ($\Delta\mu = \mu_+ - \mu_-$) スペクトルは図 2.3.2 のようになる。したがって、図のようなスペクトルが得られれば、その試料の磁性に関する情報が得られる。

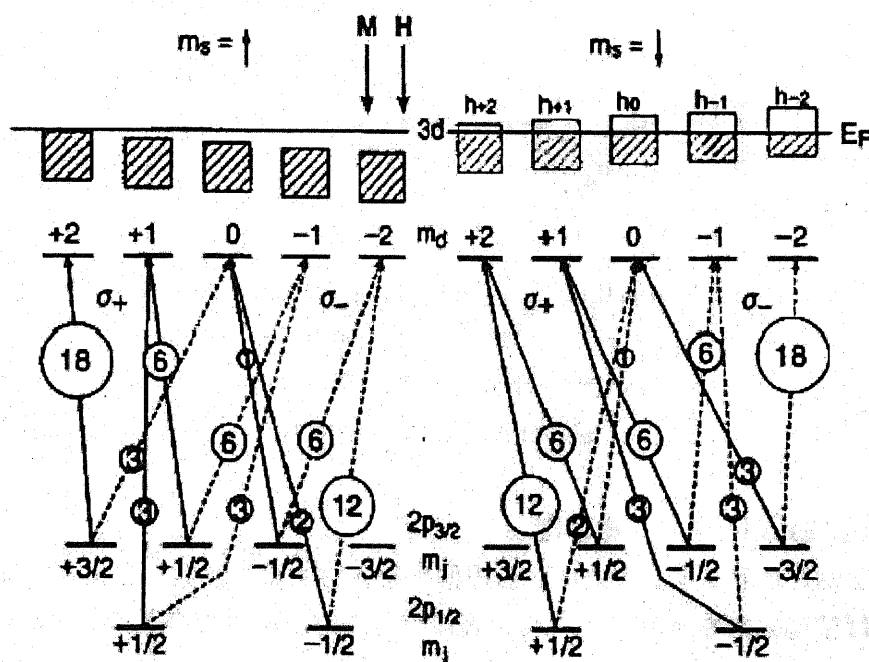


図 2.3.1 円偏光相対遷移確率とエネルギー準位図[25]

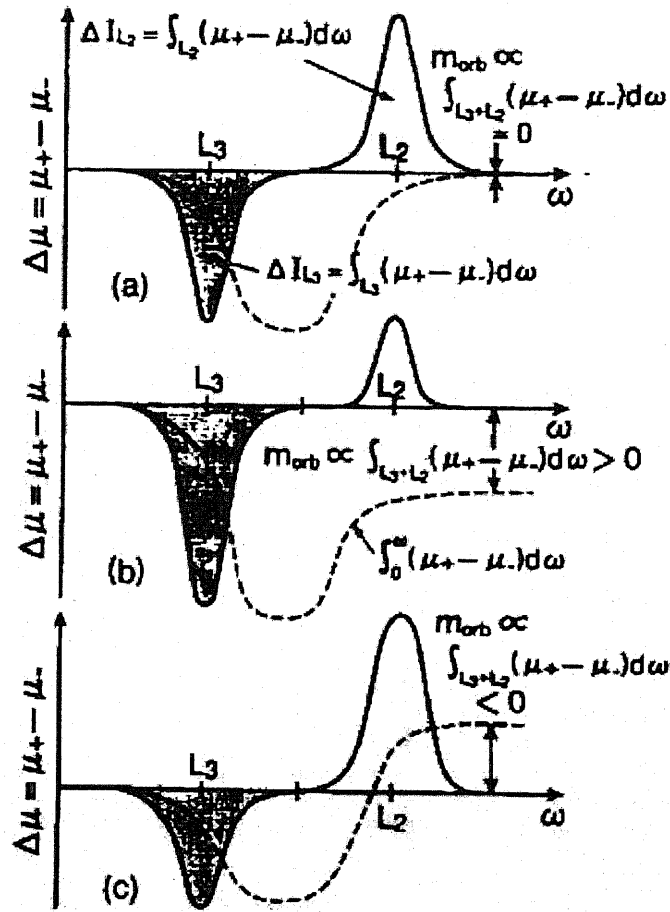


図 2.3.2 予測される LII III内殻 XMCD とそのエネルギー積分の概念図[26]

(a) 3d 準位の SO=0

(b) more-than-half 3d 系で SO ≠ 0

(c) less-than-half 3d 系で SO ≠ 0

XMCD 軌道総和則とスピン総和則

試料の z 軸と角度 θ をなす方向から円偏光を入射する (波数ベクトル = k)。擬二次元系ならば積層方向を z 軸に、バルク固体でも立方対称性 (O_h) から歪んでいれば c 軸方向を z 軸に定義できる。磁場 B を k に平行に印加する。磁場が十分に強ければ (～数 T 以上)、試料の磁化 M も θ 方向を向く。先述した考察を局在モデルに基づいて定量的に計算し、内殻吸収 XMCD の軌道総和則[27]とスピン総和則[28]が導かれた角度 θ 依存性まで考慮すると、 $2p_{1/2,3/2} \rightarrow nd$ 遷移に対して総和則は次の式で与えられる：

$$m_{orb}^{\theta} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{\left\{ \int_{L3+L2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \right\}^{\theta} n_h \mu_B}{\left\{ \int_{L3+L2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega \right\}}$$

(2.5)

$$m_{spin} - 7m_T^\theta = -\frac{4}{3} \cdot \frac{\{2 \int_{L3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 4 \int_{L2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega\}^\theta n_h \mu_B}{\{\int_{L3+L2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega\}} \quad (2.6)$$

ここに、 n_h は d 軌道の正孔数、 $m_{orb}^\theta = -\langle L_\theta \rangle \mu_B / \hbar$ は磁気モーメント、 $m_{spin} = -2 \langle S \rangle \mu_B / \hbar$ はスピン磁気モーメント、及び $m_T^\theta = -\langle T_\theta \rangle \mu_B / \hbar$ であり $\langle T_\theta \rangle$ は原子内磁気双極子演算子 $T = \sum_i (s_i - 3r_i(r_i \cdot s_i)/r_i^2)$ の期待値である。軌道総和則は図 2.2.2 を参照。

d 軌道に対して次の非常に重要な角度平均の関係式が成り立つ。

$$\langle T_x \rangle + \langle T_y \rangle + \langle T_z \rangle = 0 \quad (2.7)$$

したがって式(2.6)を $\theta = x, y, z$ について角度平均すれば $m_T^\theta \propto \langle T_\theta \rangle$ の項は打ち消して 0 になり、

$$m_{spin} = -\frac{1}{3} \cdot \sum_{\theta=x,y,z} \frac{\{2 \int_{L3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 4 \int_{L2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega\}^\theta n_h \mu_B}{\{\int_{L3+L2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega\}} \quad (2.8)$$

より m_{spin} が直接に求められる。粉末試料や多結晶試料では、試料が自発的に角度平均を

行うので、式(2.8)が適用でき、 $m_T^\theta \propto \langle T_\theta \rangle$ 項に悩む必要はない。

式(2.6)より本質的異方性がある場合へ進むことができる。擬二次元面内の異方性を無視すれば $m_T'' = -\langle T_x \rangle \mu_B / \hbar = -\langle T_y \rangle \mu_B / \hbar$, $m_T^\perp = -\langle T_z \rangle \mu_B / \hbar$ と置くと式(2.7)より

$$m_T^\perp + 2m_T'' = 0 \quad (2.9)$$

が得られる。次に θ 方向の磁気モーメント(m_{orb}^θ と m_T^θ)が、面垂直モーメント(m_{orb}^\perp

及び m_T^\perp) と面内モーメント (m_{orb}^\parallel 及び m_T^\parallel) と次の関係があることに着目する。

$$m_{orb}^\theta = m_{orb}^\perp \cos^2 \theta + m_{orb}^\parallel \sin^2 \theta \quad (2.10)$$

$$m_T^\theta = m_T^\perp \cos^2 \theta + m_T^\parallel \sin^2 \theta \quad (2.11)$$

5つの未知量 m_{spin} , m_{orb}^\perp , m_{orb}^\parallel , m_T^\perp , m_T^\parallel に対して、5つの独立な関係式 (2.5), (2.6) と (2.2.5), (2.10), (2.11) を得たから、2つの独立な角 θ に対して XMCD 測定を行えば、これら全てを決定できる。 $\theta = 0^\circ$ と実験可能な範囲で 90° に近い θ を選べばよい。さらに式 (2.10) と (2.11) より極めて単純かつ重要な、

$$m_T^\theta = m_T^\parallel (1 - 3 \cos^2 \theta) = 0 \quad (2.12)$$

となる角度 $\theta = \theta_{mag} = 54.7^\circ$ (“魔法の角 = magic angle”) が存在する。この角度では、

$$m_{spin} = \frac{\left\{ 2 \int_{L3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 4 \int_{L2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \right\}^\theta n_h \mu_B}{\left\{ \int_{L3+L2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega \right\}} \quad (2.13)$$

から、異方性があっても m_{spin} を直接決定できる。あとは $\theta = 0^\circ$ と $\theta_{mag} = 54.7^\circ$ の組み合わせで5つの磁気モーメントを全て決定することができる。

3、実験

本研究で物性を測定した試料はAu(788)微傾斜面上に蒸着させた遷移金属の低次元構造体であるが、測定にあたり基板金属のAuの表面がクリーンでないといデータが得られない。本研究では、イオンスパッタリング法を500eVで10分間行い、引き続き加熱清浄として電子衝撃加熱（アニーリング）を400℃で10分から20分間行うというサイクルを3回ほど繰り返すことにより金属基板として用いたAu表面を清浄化した。遷移金属の蒸着は電子衝撃加熱法を用いて行った。

3. 1 サンプル準備

スパッタリング

スパッタリングとは、固体表面に高エネルギーの粒子が照射されたときに、その粒子の運動量が固体を構成する原子に次々と伝達され、表面近傍の原子に伝達されたときにその原子が表面から真空中に放出される現象をいう。本実験で行ったイオンスパッタリング法は、入射粒子に希ガスイオン、特にアルゴンイオンを用いてスパッタリングを行う方法であり、イオン銃を用いて希ガスイオンをつくり、それを固体表面に照射することによって固体表面に吸着した不純物を除去し、清浄化を行う方法である。図3.1.1に本研究におけるイオンスパッタの模式図を示す。フィラメントから放出される熱電子は、フィラメントよりも正の電位になっているグリッドに向かって加速される。電子はグリッドに捕獲される前にグリッドスペースの間を振動し、その間にあらかじめ導入してあるアルゴンと衝突してイオン化する。そして、グリッドは試料に対して正の高電圧にバイアスされているため、生成したアルゴンイオンは試料に向かって加速され、サンプルに衝突して表面が清浄化される。

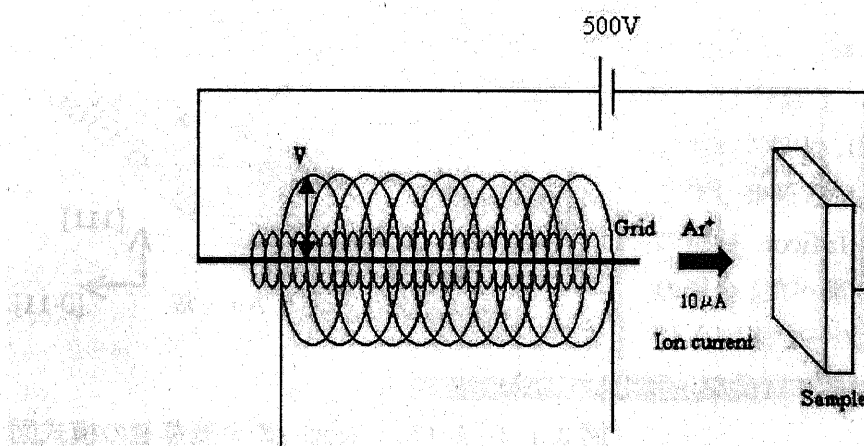


図 3.1.1 スパッタリング模式図

アニーリング

電子衝撃加熱（アニーリング）とは、白熱したタングステンのフィラメントから放出される熱電子を、図 3.1.2 に示すように試料との間に印加された電圧で加速して試料に入射（注目する面の裏側）し、電子のもっている運動エネルギーを熱に変換して試料温度を上昇させる方法である。こうすることによって、スパッタリングでトラップされた希ガスイオンを除去するとともに、傷ついた表面を溶かして冷やすことによって、試料の再配列が起きて欠陥の少ない理想的な表面を得ることができる。電子衝撃加熱の特徴として、熱放射加熱に比べて供給熱量が熱放射率に左右されないこと、電界分布を工夫すれば特定の部分のみに電子照射ができること、また、試料をフィラメントより高温にできることが挙げられる。本研究において、試料はフィラメントに対して 350 V 正の電位になるように、イオン電流が 40mA 程度になるように設定し、サンプルの表面温度をおよそ 400°C に加熱した。

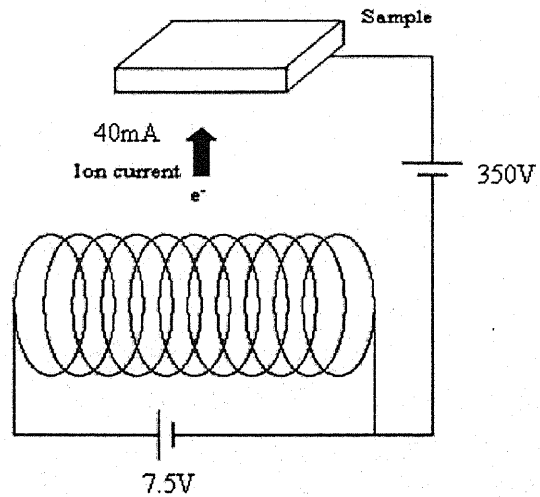


図 3.1.2 アニーリング模式図

遷移金属の蒸着

基板金属表面のクリーニングが完了したら、その上に測定すべき遷移金属を蒸着させる。遷移金属の蒸着は図 3.2.1 のように、電子衝撃加熱法を用い、フィラメントで金属ロッドを加熱して溶かすことによって行った。このとき、フィラメントに流した電流はおよそ 2.7~4.0A で、フィラメント—金属ロッド間には 1~1.5kV の電圧をかけた。遷移金属の蒸着は室温にて蒸着レートが毎分 0.05~0.1 ML 程度の条件で行った。金属ロッドから飛来してくる金属原子の量は、Inficon 社製の膜圧モニターにより調べた。金属の蒸着量は膜圧モニターで測定された蒸着した金属分の増加質量から算出している。

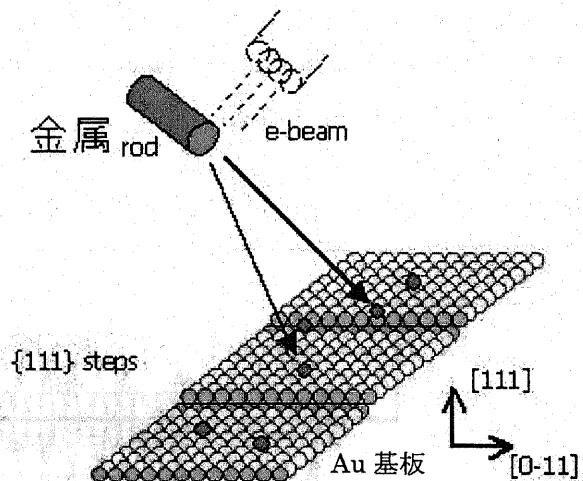


図 3.1.3 Au(788) 表面への金属蒸着の模式図

3. 2 STM 測定

金属の低次元構造の構造及び成長様式について調べるために STM 測定を行った。測定は定電流モード、チップにかかる電圧を 0.30V、トンネル電流を 0.5nA、真空度 10^{-10} Torr の条件で行った。

STM 測定装置

STM 測定装置は CARL ZEISS 社製の Beetle-type STM を用いた。この模式図を図 3.4.1 に示す。サブチャンバー内でクリーニング及び金属の蒸着を行い、トランスファーロッドを用いてサンプルをメインチャンバー内に運び測定を行う。

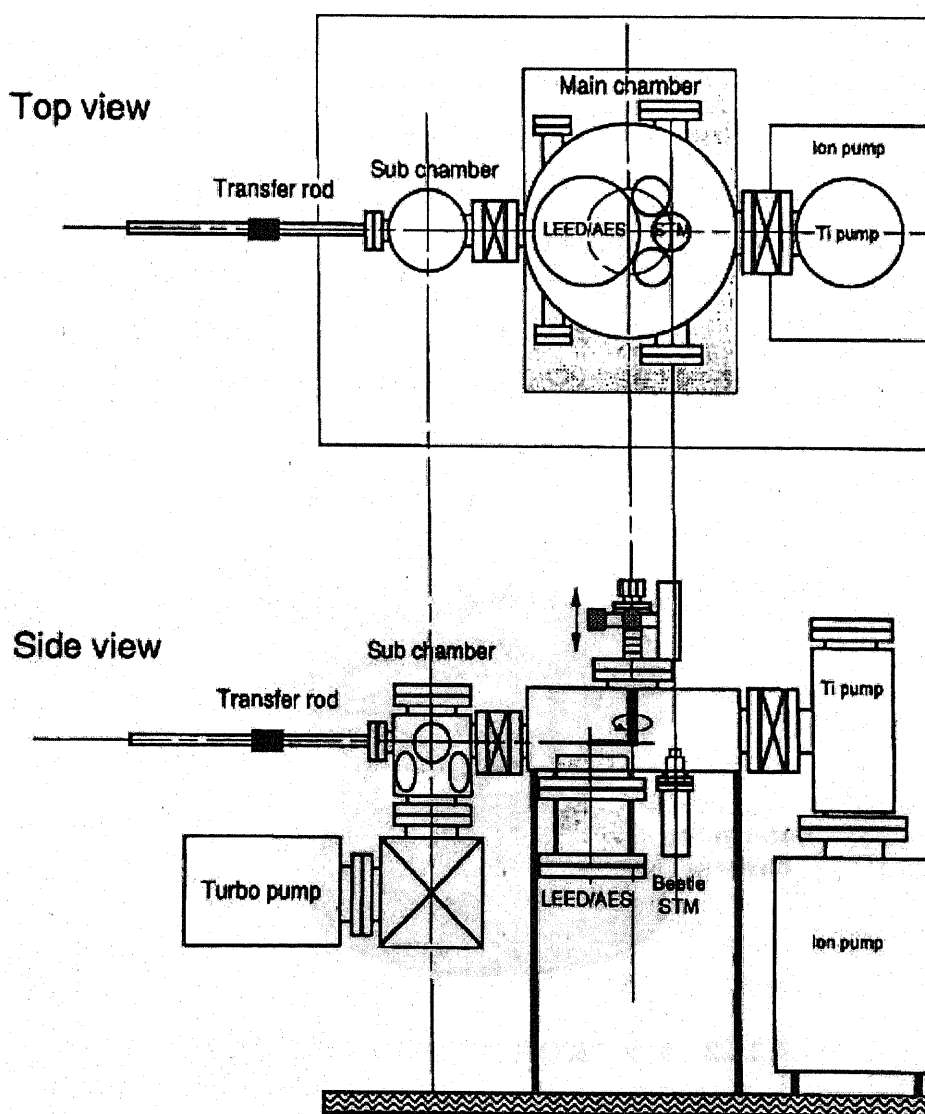


図 3.2.1 STM 実験装置模式図

本研究で用いた Beetle-type STM について説明する。Beetle-type STM は Besocke らによって開発されたシンプルな設計が特徴の STM であり、サンプル固定の簡易さ、全ての方向へのサンプル移動の自由さ、高い原子分解能、スキャン速度の速さ、低電圧でのオペレーションと高い安定性、等の長所がある。[29][30]。STM で原子状態を観察する際には安定性が非常に重要であり、測定対象と針の間の距離の振動や熱ドリフトによる変化をできるだけ小さく保つ必要がある。Beetle-type STM では、サンプルの制御の容易さや移動の自由さを損なうことなく振動や熱ドリフトを減少させることができる。

Beetle-type STM は安定性が悪くなるような場所を極力排除した図 3.2.2 のようなシンプルな構成になっている。図 3.2.3 は実際の Beetle-type STM のチップ部分である。ピエゾの端子に電気的な信号を送ることで、上に載せたサンプルを x, y, z 方向に動かすことができる。ピエゾの頂点には金属の球が乗っており、ここにサンプルホルダーが乗っている。またサンプルホルダーはピエゾに重力でのみ乗っているため、他のどんなサンプル固定のための部位も必要としない。サンプルの移動については、 x, y 方向は図 3.2.4 に示すように、

- ① キャリアでサンプルを持ち上げ、チップとサンプルの距離を開ける。
- ② サンプルが追従しない十分な早さでキャリアを縮め、移動させる。
- ③ キャリアを元の位置に戻しもちあげる。

という手順でサンプルを BA の長さ分移動することができる。また、図 3.2.2 のようにサンプルホルダーの裏面に傾斜が設けてあり、角方向にキャリアを動かすことで z 軸方向の移動が可能である。このようにしてサンプルの x, y, z 位置を容易に調節することが可能である。

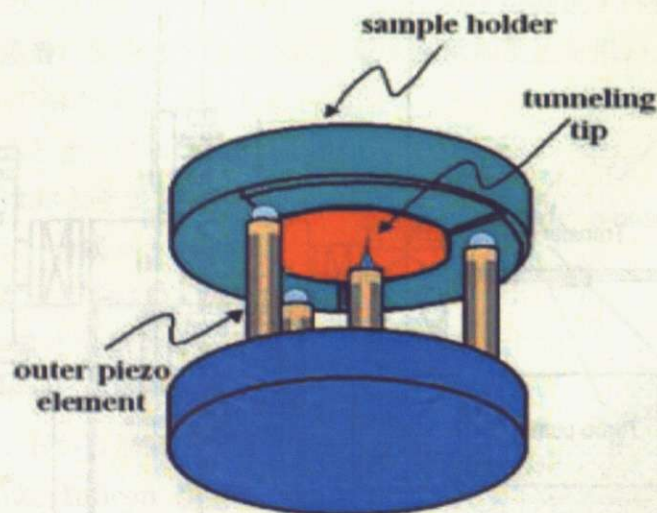


図 3.2.2 チップ及びサンプルホルダーの模式図

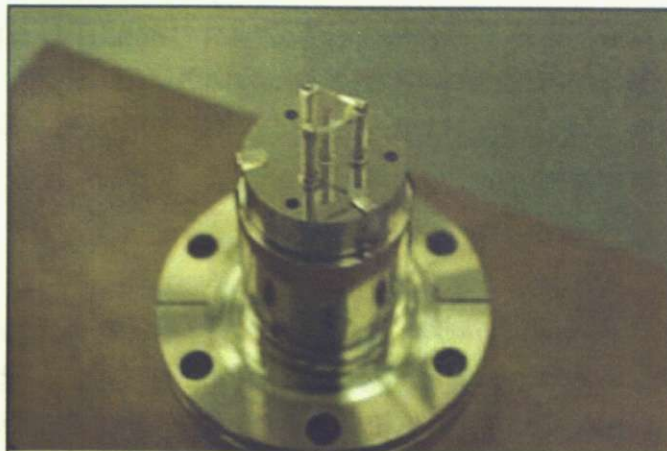


図 3.2.3 STM チップ

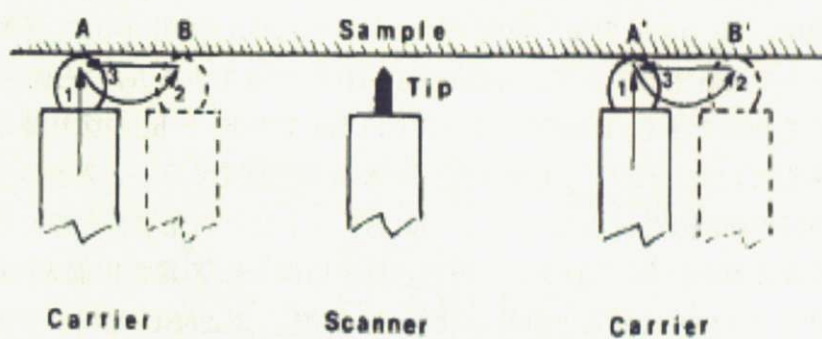


図 3.2.4 サンプルの移動原理[29]

3. 3 XMCD 測定

金属低次元構造の磁気的特性について調べるために XMCD 測定を行った。測定は放射光施設 Spring8 の軟 X 線 BL25SU にある電磁石 MCD 測定装置を用いて、最大印可磁場 1.9T、温度 25K、真空度 10^{-9} Torr の条件で行った。

軟 X 線測定技術

円偏光軟 X 線は SPring-8 の蓄積リングに沿って直列に配置された 2 台の Helical undulator (THU: Twin Helical undulators) で発生させている。 h_+ と h_- の切り替えは Kicker によって行われ、個々の HU の位相を変化させる必要はない。その模式図を図 3.3.1 に示すようになる。XMCD 実験の際には、HU1 と HU2 の磁石列の位相を、それぞれ h_+ と h_- を生成するように設定している。THU の前後には電子軌道を曲げるための Kicker と呼ばれる電磁石が 5 台設置されており、 h_+ を生成する際には、Kicker に通電する電流値を調整して HU1 にバンブ軌道を形成する (図 3.3.1 上段)。バンブ軌道を形成した HU1 で発生する軟 X 線は、 $300 \mu\text{rad}$ の振り角度でビームラインの光軸側に向けて発射されるため、これをスリットで遮蔽することで、もう一方の HU2 で発生する h_+ の円偏光 X 線のみを実験装置に導くことができる。BL25SU では主に 1 Hz の h_+ と h_- の切り替えに同期して軟 X 線 MCD を得ている。THU で生成された軟 X 線は、集光ミラー、入射スリット、分光器 (不等間隔刻線平面回折格子方分光器)、出射スリットなどの光学系を経て単色化され、軟 X 線 MCD 装置に導かれる。THU から放射される円偏光軟 X 線の円偏光度(P_c)は、完全円偏光に近い $P_c = \pm 0.998$ であると計算されるが、実際に BL25SU で利用できる円偏光はビームライン光学系によって引き下げられるので、400 eV で実測に基づき見積もられた P_c は、 $P_c = 0.96 \pm 0.03$ である [32]。現在は他のエネルギーでの結果が得られていないため、400 eV での P_c を解析に用いている。

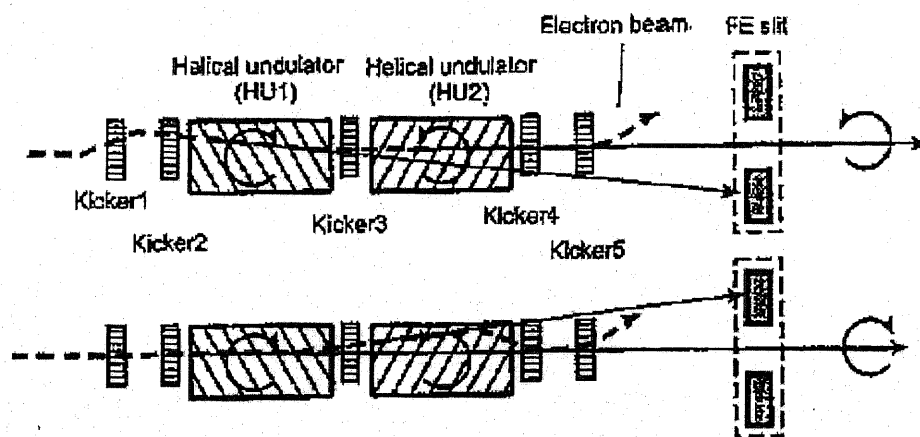


図 3.3.1 Kicker による h_+ と h_- の切り替え [31]

XMCD 測定装置

図 3.3.2、図 3.3.3 は BL25SU に配置されている軟 X 線 MCD 測定装置の模式図である。本装置は UHV チャンバーの側壁両側からポールピースが貫通してギャップ 30 mm で対向しており、最大で 1.9 T の磁場を印可できる。真空封止機能を有する軟 X 線通過能の高い物質が存在しないため、ポールピースには軟 X 線通過用の穴(最狭部 5 mm ϕ)が加工してあり、UHV 測定チャンバーから SPring-8 の蓄積リングに至るまで共通の真空中繋がっている。試料は連続ヘリウムフロー式クライオスタットのコールヘッドの先端にマウントされ、磁極の中心に導入される。試料冷却は液体ヘリウム連続フロー式で行い測定可能温度は 7 K \sim 300 K の範囲である。試料は測定チャンバー上方の 4 軸マニピュレーターによって並進位置調整及び鉛直軸周りの回転ができる。図 3.3.3 で示すように、測定チャンバーの隣には試料準備チャンバーが備わっている。準備チャンバー内で試料表面のクリーニングや金属試料蒸着を行い、超高真空中で試料を測定チャンバーに搬送して測定を行う。

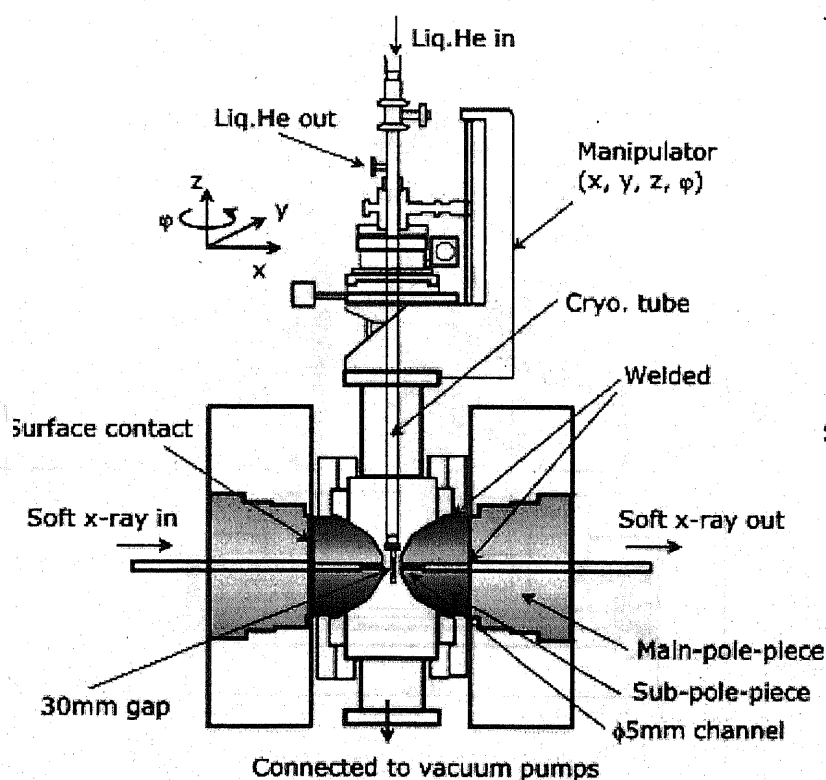


図 3.3.2 電磁石 MCD 装置の断面概略図[31]

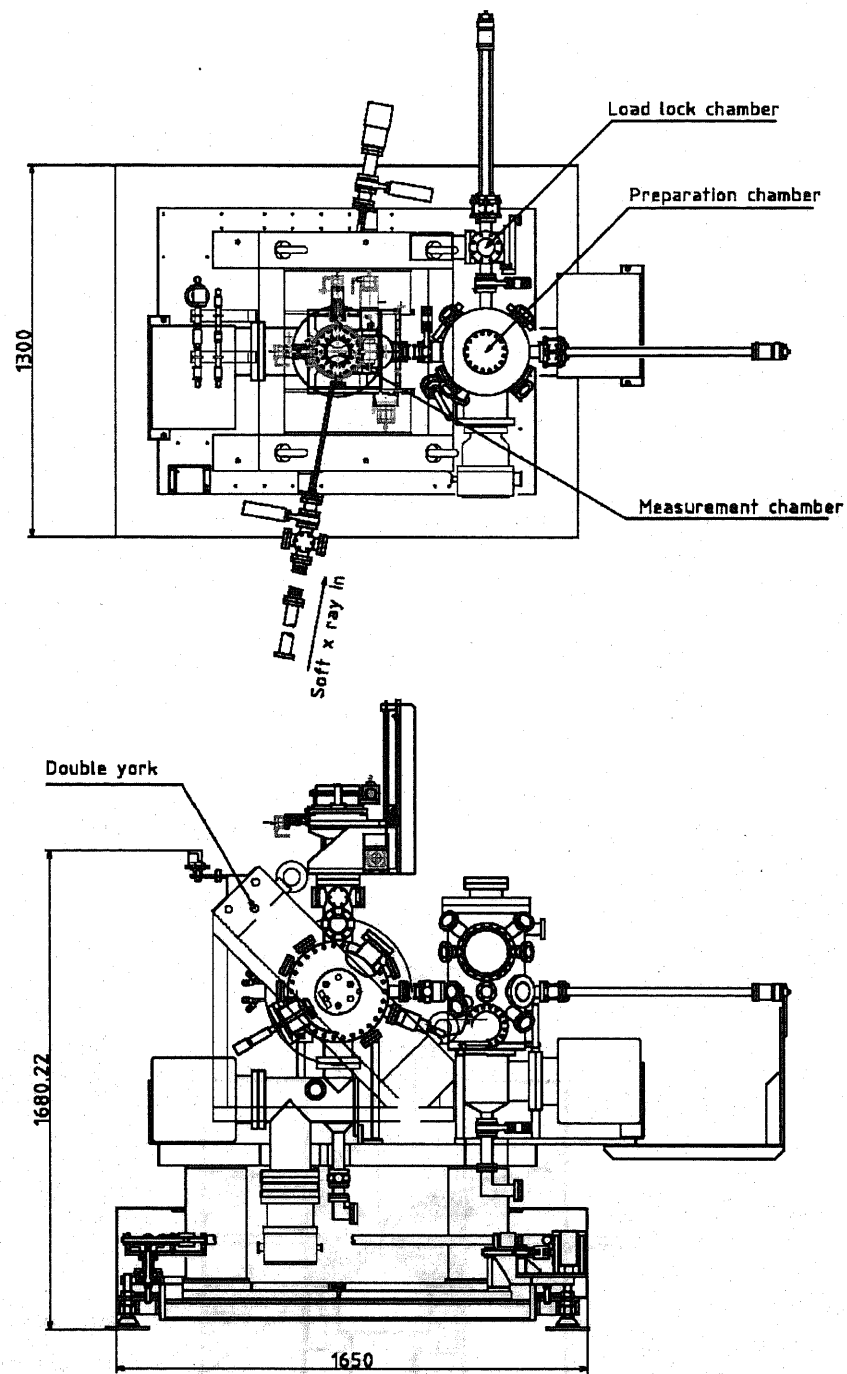


図 3.4.5 電磁石 MCD 装置の上面図（上）及び側面図（下）

図 3.3.4 に測定試料配置を示す。図の矢印は何れも水平面内にあり、上面図に相当する。磁場方向と軟 X 線入射方向の間のなす角は 10 度に固定されおり変化させることはできないが、試料面と磁場の間の角度 (θ_s) を 0~90 度以上の範囲でパルスモーター駆動により無段階に変化させることができる。試料は X_s (磁場軸)、 Y_s 、 Z_s 軸に沿ってパルスモーター駆動で位置決めすることができる。

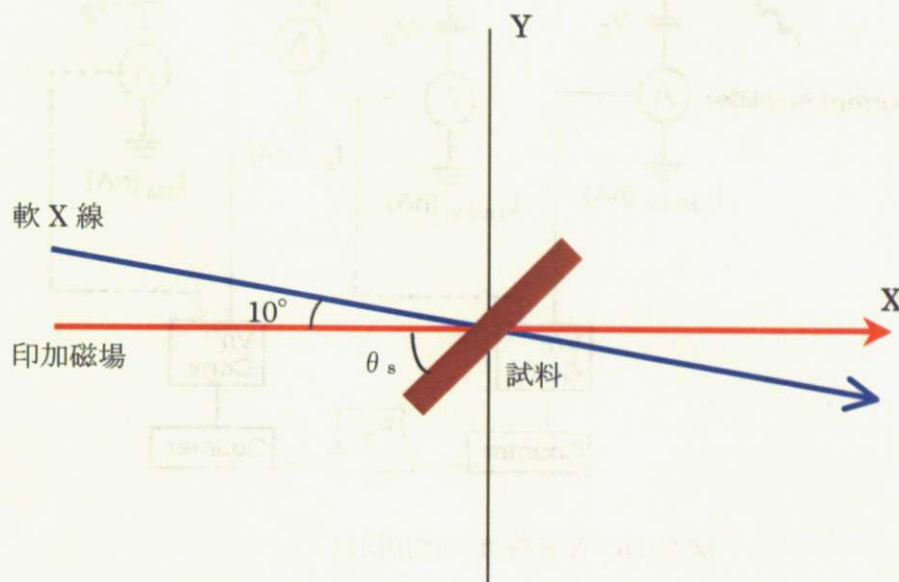


図 3.3.4 軟 X 線ビーム、測定試料、磁場の関係

X 線強度の検出

図 3.3.5 は BL25SU における軟 X 線 MCD 測定で用いる X 線強度検出の様子を模式化したものである。BL25SU における軟 X 線 MCD の実験では、集光ミラー上に照射される軟 X 線強度を全電子収量法 (TEY: Total Electron Yield) を用いて測定している。全電子収量法とは、試料への軟 X 線照射によって試料表面から光電子が放出されることで正に帯電した試料に GND 電位から流れ込む電子量を電流として計測することにより、試料が吸収した軟 X 線強度を見積もる方法である。本来は実際に軟 X 線を試料に透過させて吸収量を測定する透過法による吸収測定が定義に沿った正しい測定方法であるが、軟 X 線の物質透過能が極めて低いために、多くの場合に透過法が適用できない。そのため、全電子収量法は軟 X 線 MCD の実験で最も多く利用されている。全電子収量法では固体内部で生成された光電子が固体表面から放出される必要があるため、固体内における光電子の平均自由行程によって検出深さが制限される表面敏感な手法である。

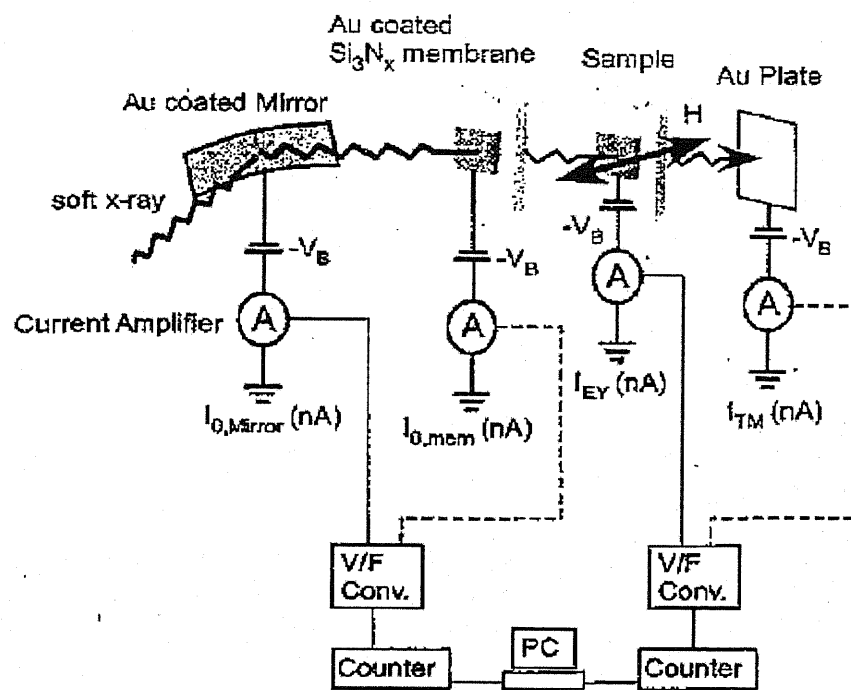


図 3.3.5 X線強度の検出[31]

4、結果及び考察

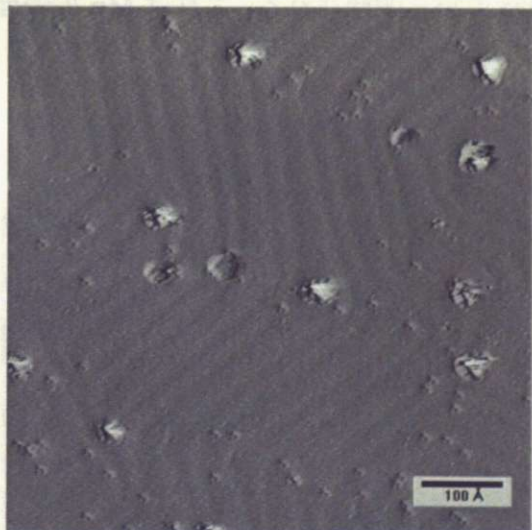
本研究では、3d 遷移金属の低次元構造の構造及び成長様式について調べるため、Au(111)面及び、その微傾斜面 Au(788)面に Cr を蒸着させ STM による測定を行い、他の 3d 遷移金属 Fe、Co、Ni、Mn の低次元構造と比較した。STM の測定は定電流モードで行い、チップにかける電圧を 0.30V、トンネル電流を 0.5nA、真空度 10^{-10} Torr の条件で行った。ここで、Fe、Co、Ni、Mn の低次元構造については既に報告されている。[33][34][35]

4. 1 Au(111)面上の金属低次元構造

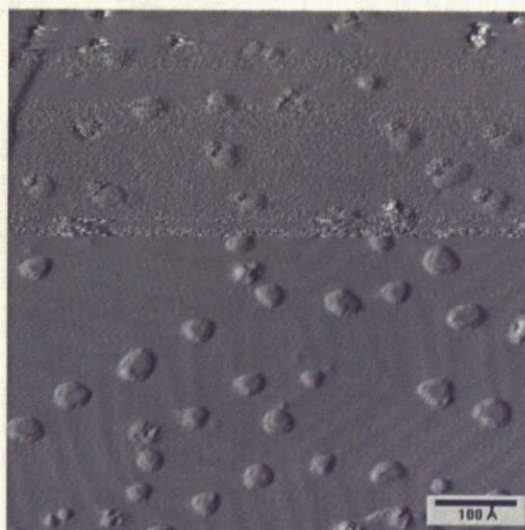
Cr /Au(111)

まず、微傾斜面でない Au(111)表面上に吸着した金属ナノ構造について説明する。図 4.1.1 は Au(111)面上に吸着した Cr の STM 像である。ヘリングボーンのキンクサイト（肘の様な屈曲点）に優先的に吸着し、そこを起点にして 2 次的に成長していく。蒸着量を増していくと、図 4.1.1(d)に示すように Cr のクラスターが成長していきクラスター同士が合体していく。Cr の 1 層目が完全に Au 基板を覆うまで、Cr の 2 層目の吸着は開始されない。図 4.1.1(a)~(c)が示すように低蒸着量時には、吸着した Cr 原子が Au 基板にもぐりこみ、基板に潜り込んだ Cr 原子を核に成長していく。[36][37]

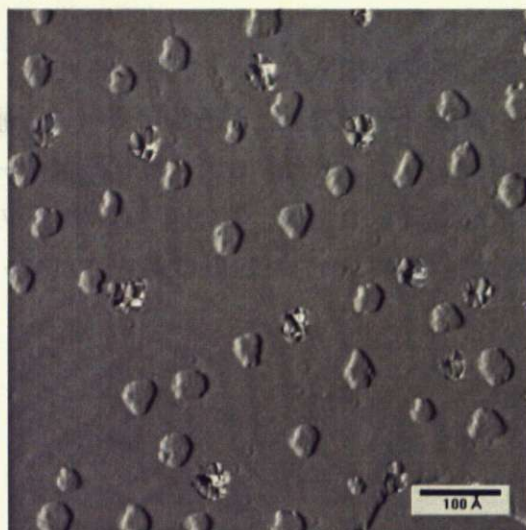
(a)Cr 0.004 ML



(b)Cr 0.02 ML



(c)Cr 0.04ML



(d)Cr 0.4ML

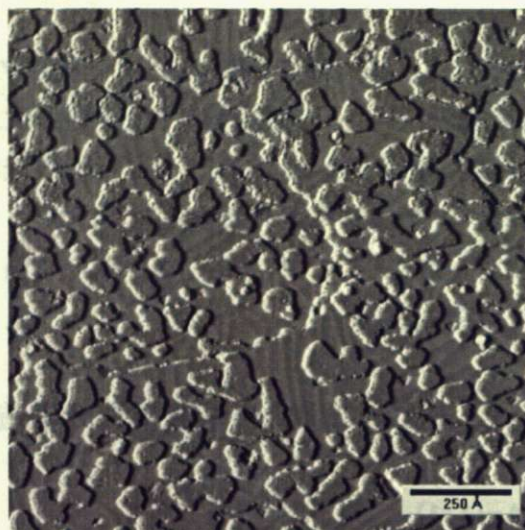
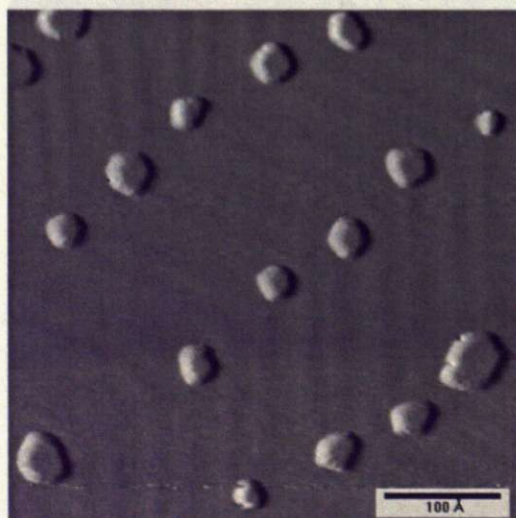


図 4.1.1 Cr/Au(111)の STM 像 (a)0.004 ML (b)0.02 ML (c)0.04 ML (d)0.4 ML

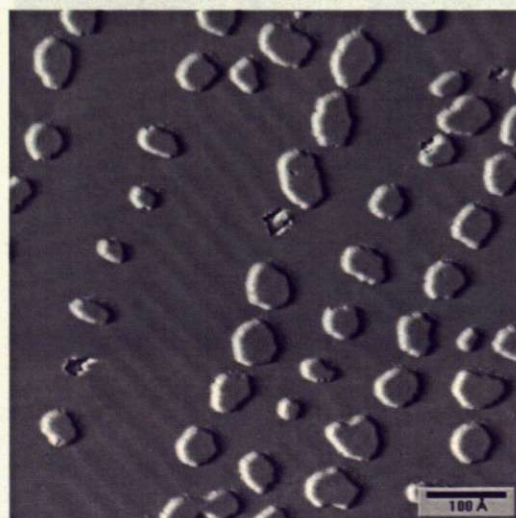
Mn/Au(111)

図 4.1.2 は Au(111)面上に吸着した Mn の STM 像である。ヘリングボーンのキンクサイトに優先的に吸着し、そこを起点にして 2 次的に成長していく。蒸着量を増していくと、図 4.1.2(c)に示すように Mn のクラスターが成長していきクラスター同士が合体していくが、Cr では図 4.1.1(d)のようにクラスター同士がかなり接近しても合体しないのに対し、Mn では容易に合体し、クラスターの形状を維持しない。また、Mn も 2 層目以降の吸着は 1 層目が完全に Au 基板を覆ってから開始される。これは Mn の表面エネルギーが低いからだと考えられる。[38]

(a)Mn 0.05 ML



(b)Mn 0.1 ML



(c) Mn 0.5 ML

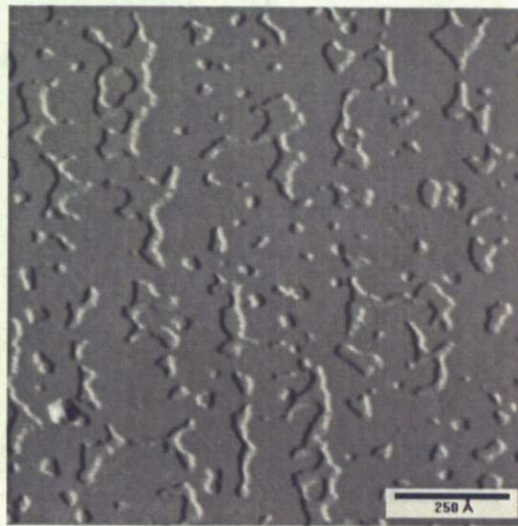
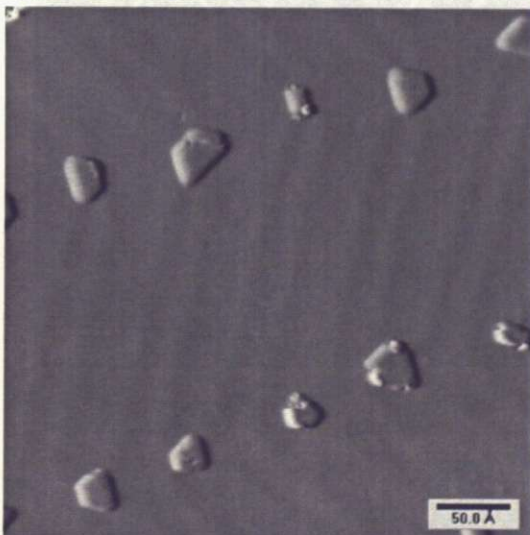


図 4.1.2 Mn/Au(111)の STM 像 (a)0.05 ML (b)0.1 ML (c)0.5 ML

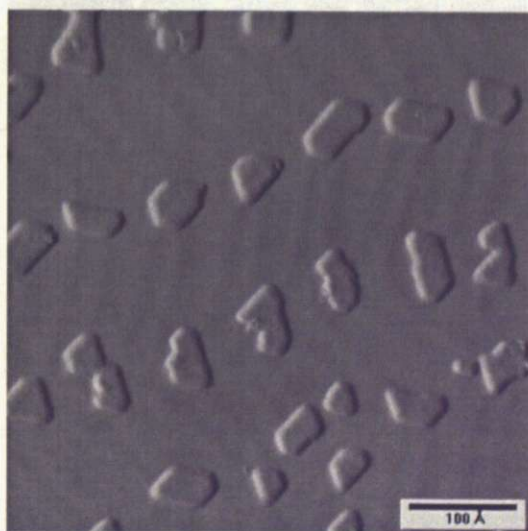
Fe/Au(111)

図 4.1.3 は Au(111)面上に吸着した Fe の STM 像である。ヘリングボーンのキンクサイトに優先的に吸着し、そこを起点にして 2 次元的に成長していくのは Cr や Mn と同様である。しかし図 4.1.3(c)に示すように、低蒸着量時において既に 1 層目の Fe クラスタ上に 2 層目の Fe 原子が蒸着している。Fe はバルクでは bcc 構造だが、基板の Au が fcc 構造をとるために fcc 構造で蒸着する。そのために基板とのミスマッチが大きくなっていることが原因と考えられる。[39]

(a) Fe 0.05 ML



(b) Fe 0.1 ML



(c)Fe 0.25 ML

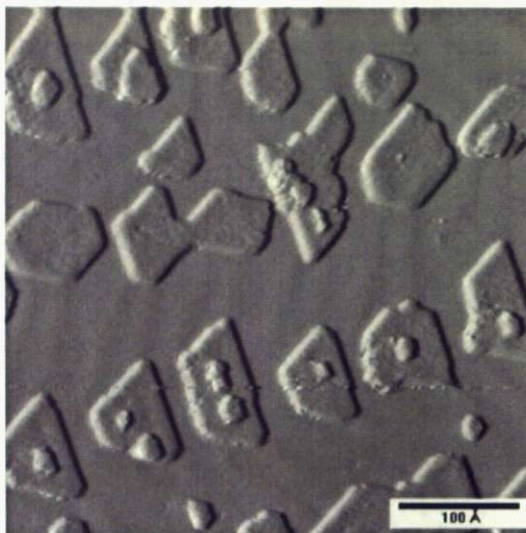
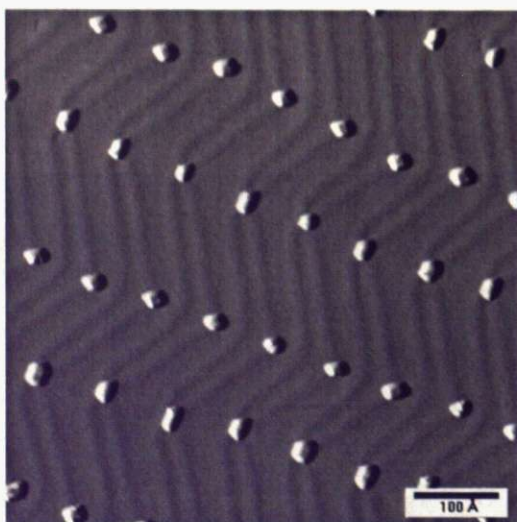


図 4.1.3 Fe/Au(111)の STM 像 (a)0.05 ML (b)0.1 ML (c)0.25 ML

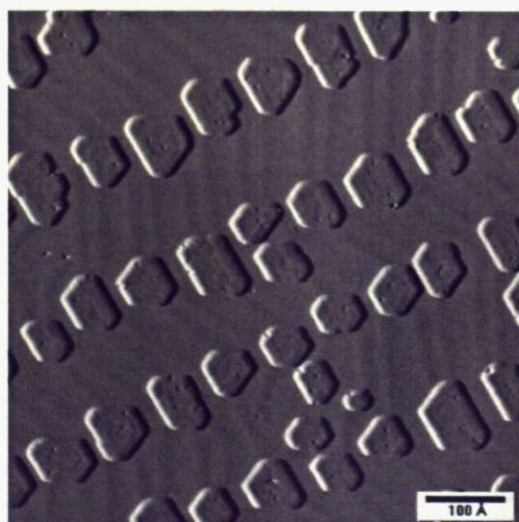
Ni/Au(111)

図 4.1.4 は Au(111)面上に吸着した Ni の STM 像である。Ni もヘリングボーンのパターンサイトに優先的に吸着し、そこを起点にして 2 次的に成長していく。図 4.1.4(c) に示すように、Ni アイランド同士はかなり近接するまで合体しない。

(a)Ni 0.03 ML



(b)Ni 0.3 ML



(c)Ni 0.7 ML

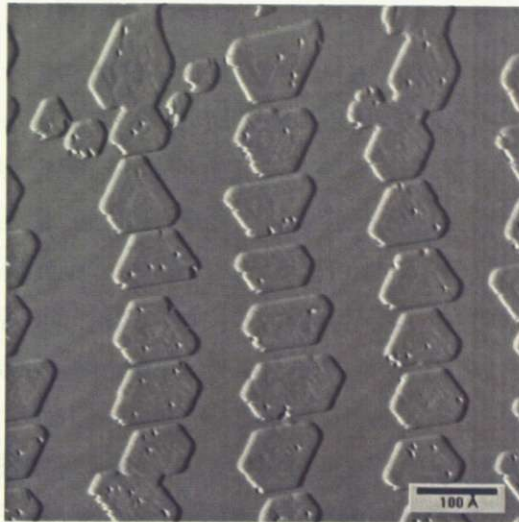


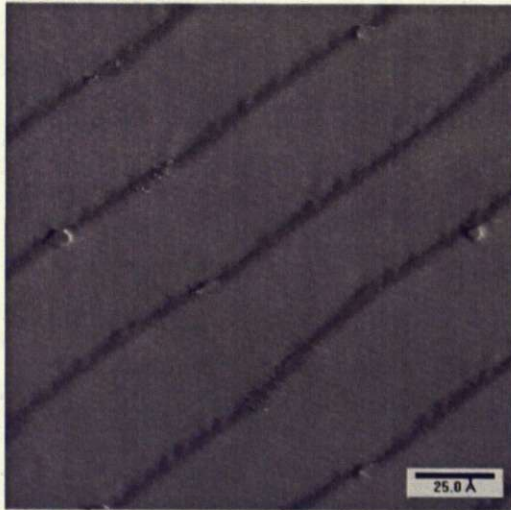
図 4.1.4 Ni/Au(111)の STM 像 (a)0.03 ML (b)0.3 ML (c)0.7 ML

4. 2 Au(788)面上の金属低次元構造

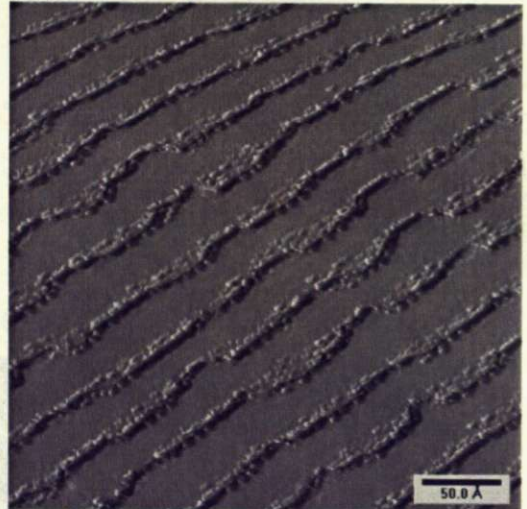
Cr /Au(788)

図 4.1.5 は Au(111)面上に吸着した Cr の STM 像である。図 4.1.5(a)の吸着初期段階の STM 像であるが、ステップ端のへこんで見える部分が Cr 原子が蒸着した部分である。ステップ上端に吸着した Cr 原子が、ステップ端の Au 原子と置換されるためこのようにへこんで見える。Cr 原子は Au(788)面の discommensuration line とステップの交点に吸着しており、Cr 原子の蒸着位置はステップに沿って等間隔並んでいる。さらに蒸着量を増していくと、図 4.1.5(b)のように discommensuration line とステップの交点に置換された Cr 原子を中心にステップに沿って成長していく、一次元的構造を形成する。さらに蒸着量を増していくとテラス方向に成長していく。この際、discommensuration line とステップの交点に置換された Cr 原子を核として成長していくために周期的に盛り上がった図 4.1.5(c)のような構造に成長していく。

(a)Cr 0.02 ML



(b)Cr 0.2 ML



(c)Cr 0.4 ML

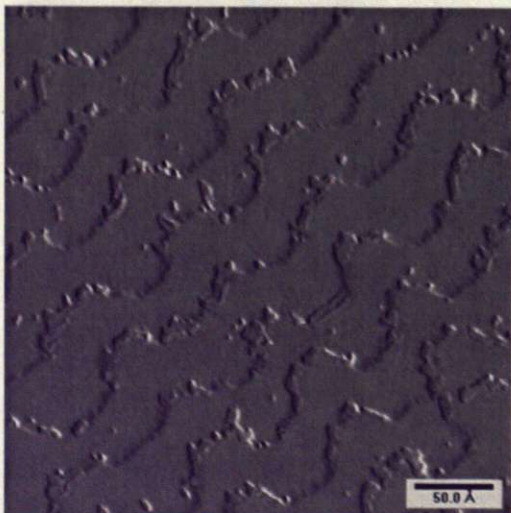
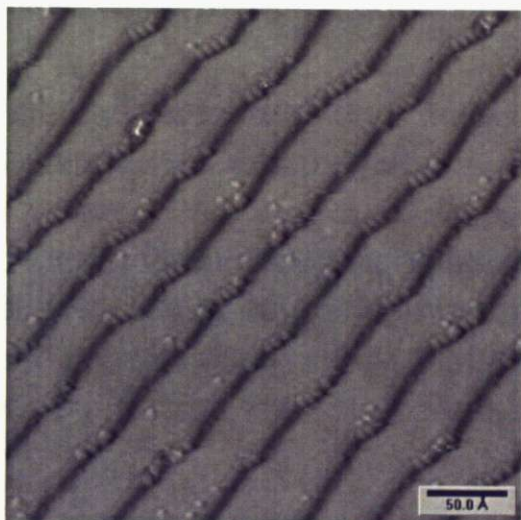


図 4.1.5 Cr/Au(788)の STM 像
(a)0.02 ML (b)0.2 ML (c)0.4 ML

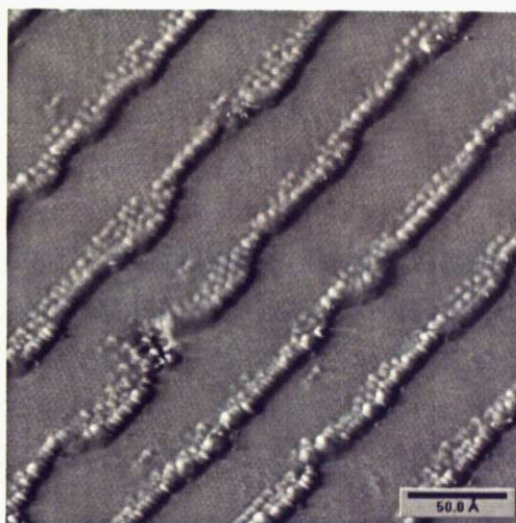
Mn /Au(788)

図 4.1.6 は Au(788)面上に吸着した Mn の STM 像である。図 4.1.6(a),(b)に示すように、Mn も Cr と同様に、Au(788)面の discommensuration line とステップとの交点の Au 原子と置換した Cr 原子を核にステップに沿って一次元的に成長していく。しかし、図 4.1.6(c)に示すように、1 列目は Mn 原子鎖内の原子間隔が 2.8\AA の 1×1 構造をとるのに対し、2 列目が形成されると 1 列目、2 列目共に原子間隔が 5.6\AA の 2×1 構造へと変化する。これは、1 列目ではステップの影響により Au 原子の原子間隔に近い 2.8\AA 間隔の 1×1 構造をとるのに対し、そこに 2 列目が付くとステップからの影響が相対的に減少し、原子間隔が Mn の原子間隔に近い 5.6\AA 間隔の 2×1 構造へと変化するのだと考えられる。また、 0.3 ML を蒸着させた図 4.1.6(d)、(e)を見ると、ステップに沿って 1 次元構造を形成した後はテラス方向に成長していくが、構造が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ 構造に変化している。

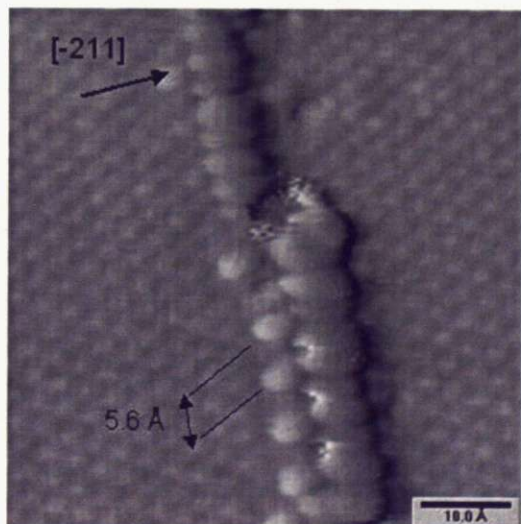
(a)Mn 0.04 ML



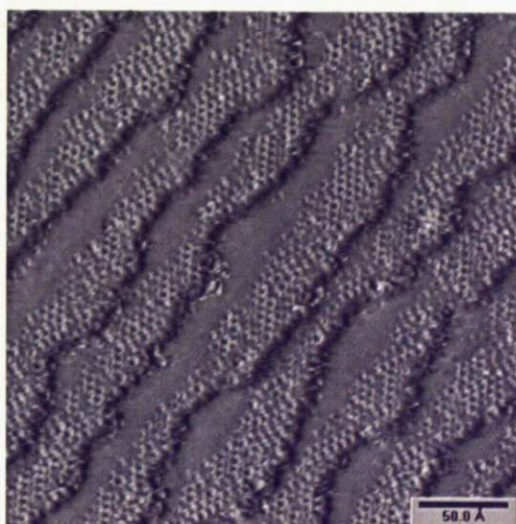
(b)Mn 0.08 ML



(c)Mn 0.08 ML



(d)Mn 0.3 ML



(e)Mn 0.3 ML

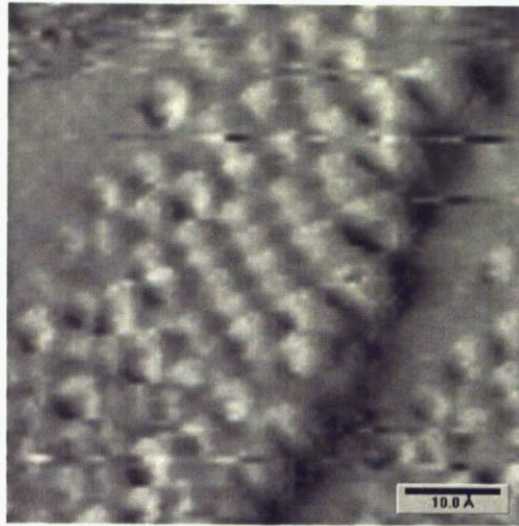
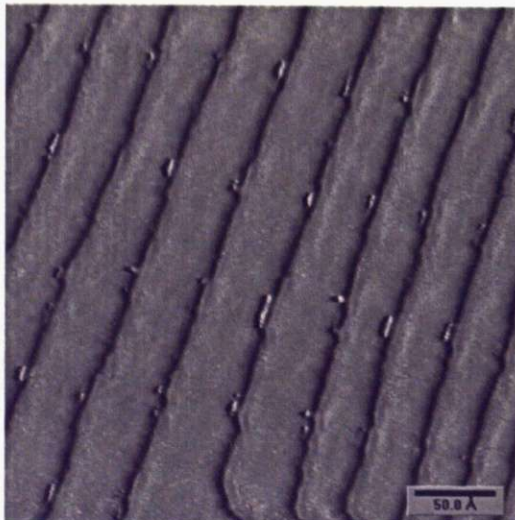


図 4.1.6 Mn/Au(788)の STM 像[33] (a)0.04 ML (b),(c)0.08 ML (d),(e)0.3 ML

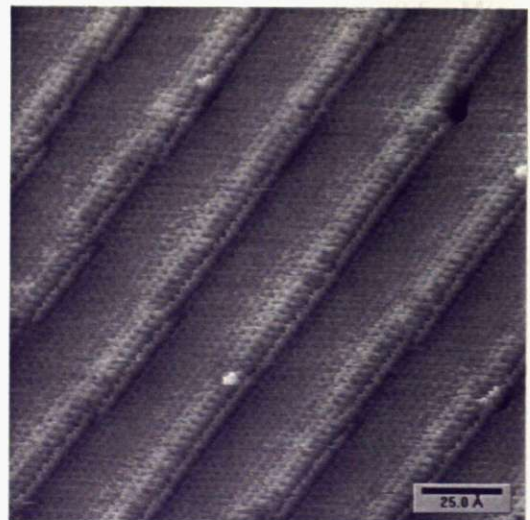
Fe/Au(788)

図 4.1.7 は Au(788)面及び Au(455)面上に吸着した Fe の STM 像である。Au (455)表面、Au (788)と同じく Au (111)面のテラスによって構成されており、ステップ間隔以外に差異はない。Fe 原子も Au 微傾斜表面上の discommensuration line とステップの交点に位置する基板 Au 原子と置換していく。Fe 原子が Au 原子と置換していくことでステップ近傍の歪が緩和されると、それ以降 Fe 原子は置換はせずにステップ端に吸着し、一次元的に成長していく。ステップに沿って一次元的に成長した後、テラス方向に成長していくが、discommensuration line とステップの交点に置換した Fe 原子を核として成長するため、周期的に波打った構造に成長していく。

(a)Fe/(788) 0.02 ML



(b)Fe/Au(455) 0.04 ML



(c)Fe/(455) 0.3 ML

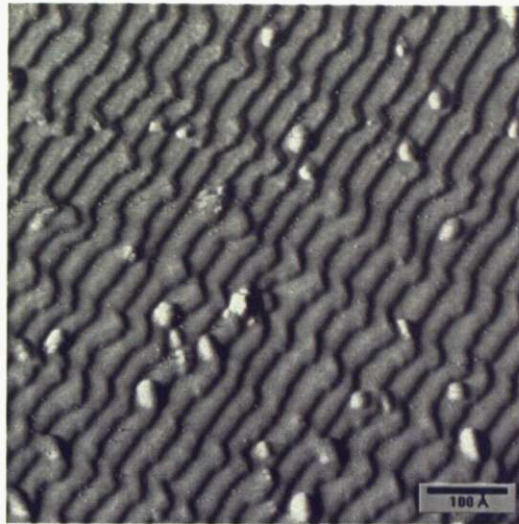
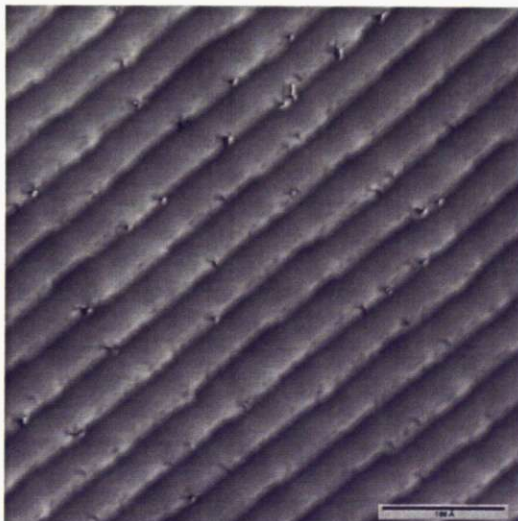


図 4.1.7 Fe/Au の STM 像[34] (a)0.02 ML Fe/Au(788)
(b)0.04 ML Fe/Au(455) (c)0.3 ML Fe/Au(455)

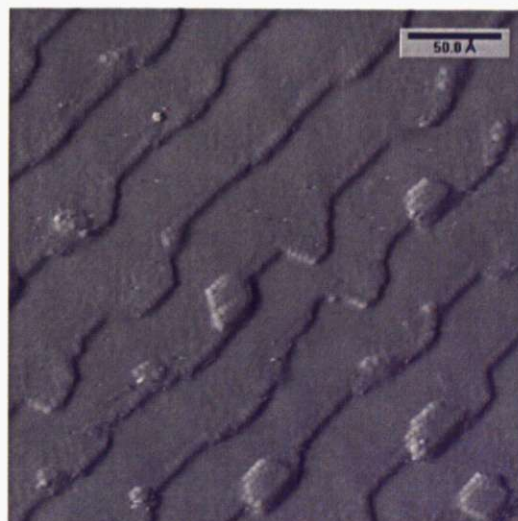
Co /Au(788)

図 4.1.8 は Au(788)面上に吸着した Co の STM 像である。図 4.1.8(a)から、Co も Fe、Mn と同様にステップと discommensuration line との交点に吸着しているのが分かる。しかし、図 4.1.8(a)に示すように蒸着量を増していくと 2 次元的なドット構造に成長している。Co は Au-Co 間の結合力に比べて Co 原子間の結合力が強いため、ステップに沿って 1 次元的に成長するよりも、先にステップ端に吸着した Co 原子の周囲に吸着しクラスター的に成長した方がエネルギー的に安定であるからと考えられる。

(a)Co 0.05 ML



(b)Co 0.2 ML



(c)Co 0.6 ML

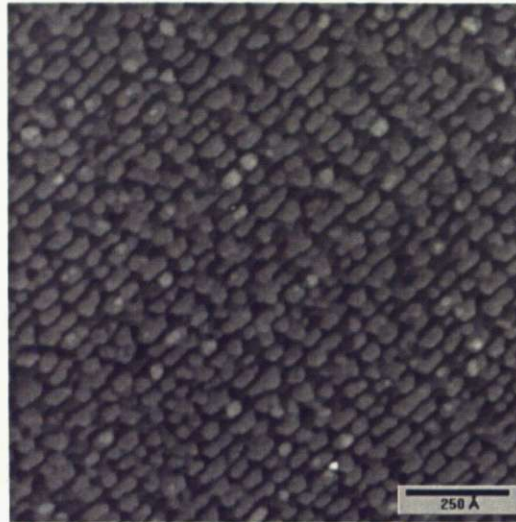
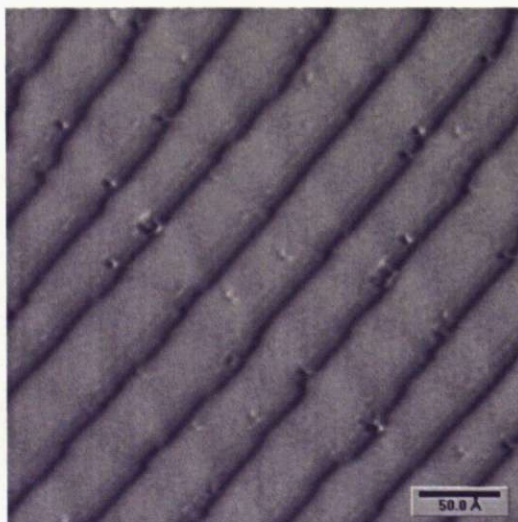


図 4.1.8 Co/Au(788)の STM 像[35] (a)0.05 ML (b)0.04 ML (c)0.3 ML

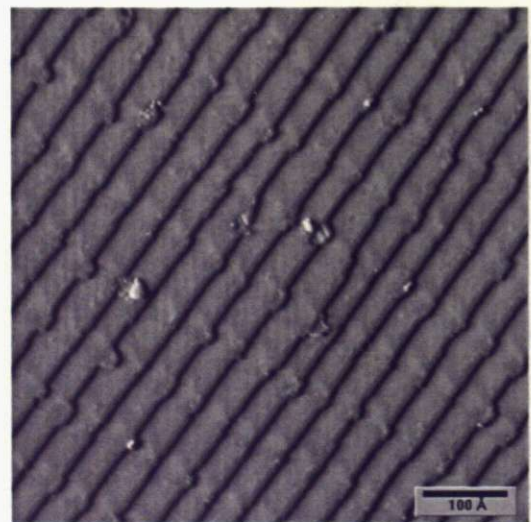
Ni /Au(788)

図 4.1.9 は Au(788)面上に吸着した Ni の STM 像である。蒸着の初期段階において、ステップと discommensuration line の交点に Ni 原子と Au 原子の置換が起こっており置換が終了した後は、置換された Ni 原子を核にステップに沿って Ni 原子が吸着していき、一次元構造を形成していく。また、図 4.1.9(c)から Ni ワイヤーは、ステップの下端に吸着して成長していることがわかる。図 4.1.9(d)が示すように、Ni の 1 層目が完全に Au 基板を覆うまで、Ni の 2 層目が吸着しないのが分かる。

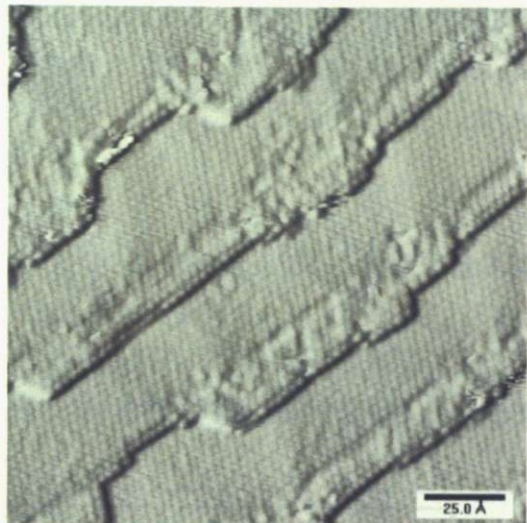
(a)Ni 0.05 ML



(b)Ni 0.1 ML



(c) Ni 0.3 ML



(d) Ni 1.0 ML

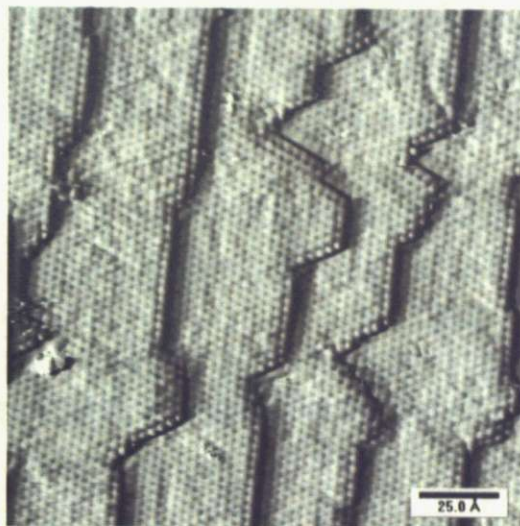


図 4.1.8 Ni/Au(788)の STM 像[39] (a)0.05 ML (b)0.1 ML (c)0.3 ML (d)1.0 ML

4. 3 Au(788)面上の Ni 低次元構造の磁気的特性

本研究では、3d 遷移金属の低次元構造の磁気的特性について調べるため、Au(788)微傾斜面に Ni、Mn 及び Fe を蒸着させ XMCD による測定を行った。XMCD 測定は、最大印可磁場 1.9T、真空度 10^{-9} Torr の条件で行った。

Ni/Au(788)表面の XMCD スペクトル

図 4.3.1～図 4.3.4 は 0.5～1.5 ML の異なる蒸着量における Ni/Au(788)についてサンプル面直方向に 1.9T の磁場を印加した際の XAS 及び XMCD スペクトルである。なお、図 4.3.1～図 4.3.4 の XMCD スペクトルについては各蒸着量のシグナルの強度を比較できるようにスペクトルの強度を蒸着量で割り標準化してある。850 eV と 868 eV のピークがそれぞれ Ni の L_3 、 L_2 吸収端と一致している。

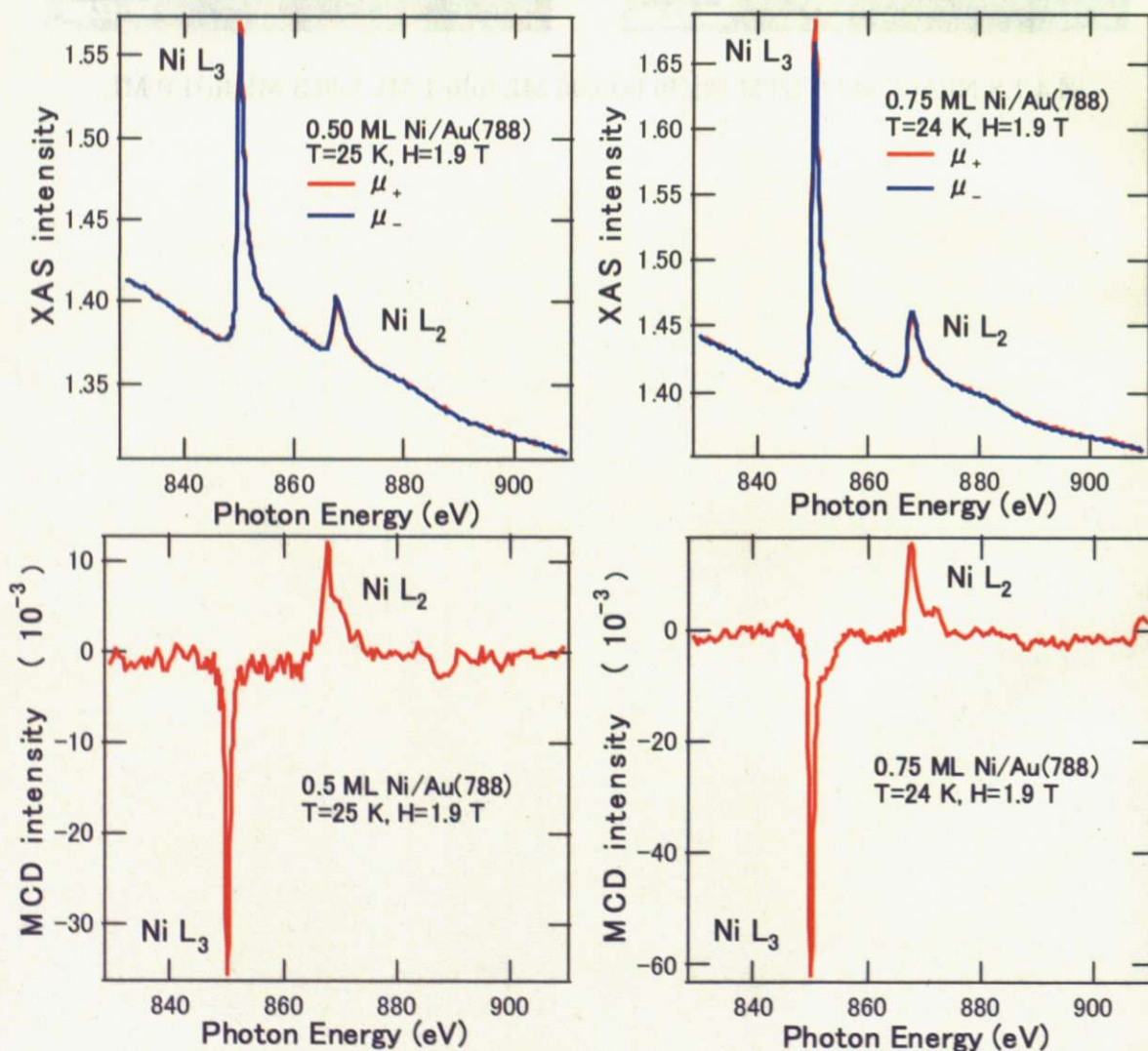


図 4.3.1 0.50 ML Ni/Au(788)の XAS (上) 及び MCD (下) スペクトル

図 4.3.2 0.75 ML Ni/Au(788)の XAS (上) 及び MCD (下) スペクトル

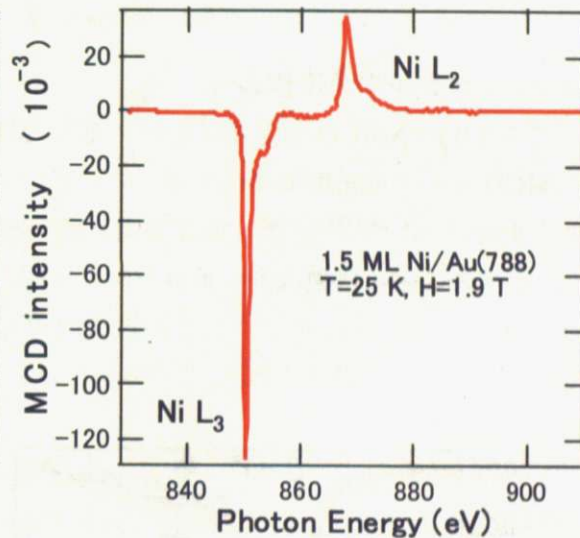
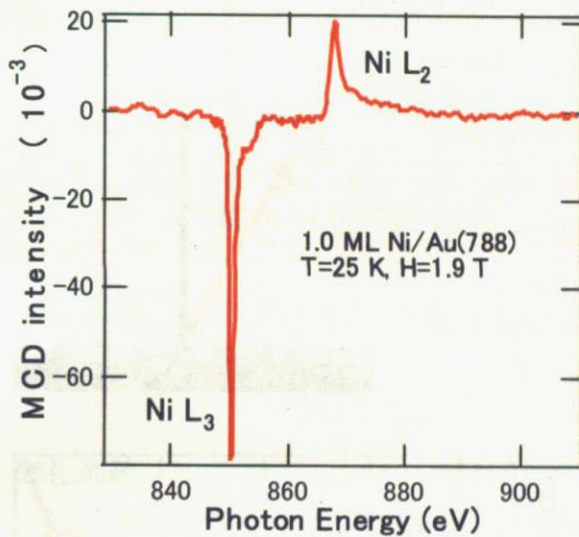
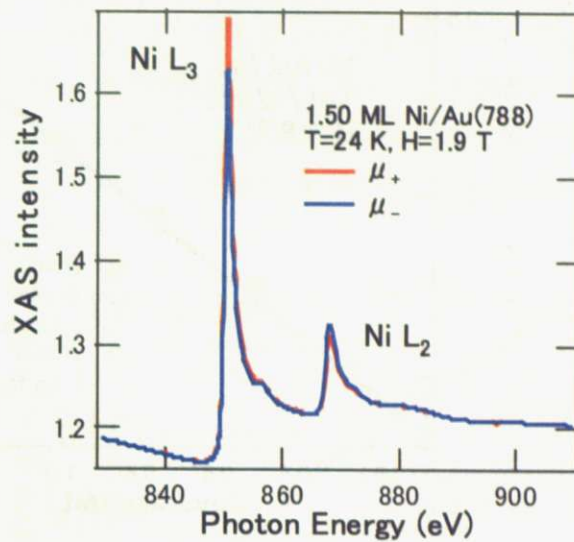
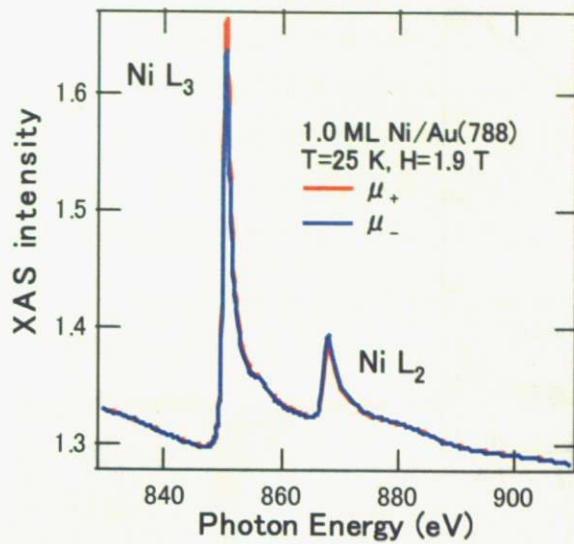


図 4.3.3 1.0 ML Ni/Au(788)の XAS
(上) 及び MCD (下) スペクトル

図 4.3.4 1.5 ML Ni/Au(788)の XAS
(上) 及び MCD (下) スペクトル

XAS スペクトルの L_3 ピーク強度の蒸着量依存性

図 4.3.5 は測定で得られた XAS スペクトルについて、試料に左右の円偏光 X 線を入射したときの吸光度 μ_+ 及び μ_- の平均から L_3 ピークの強度を算出し、蒸着量に対してプロットしたものである。 L_3 ピークの強度は Ni 蒸着量に対してほぼ直線的にふるまい、蒸着量 0 ML の際にはピーク強度も 0 に向かうことが見て取れる。この結果から、今回の実験の精度が高いこと、見積もった蒸着量が正確であったことが分かる。

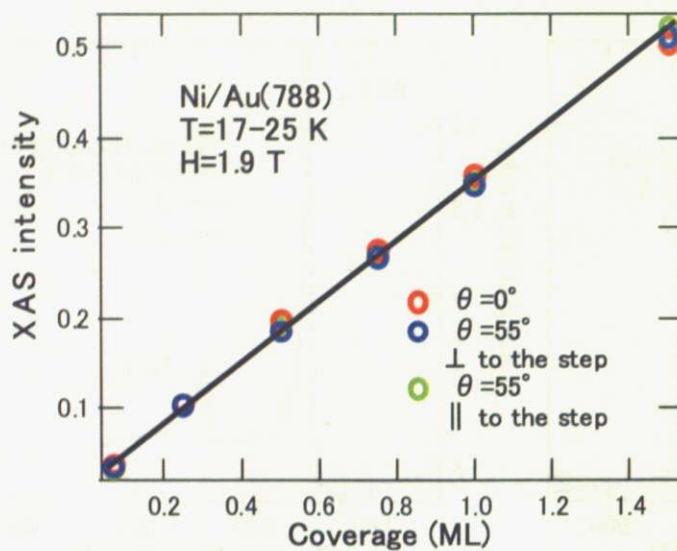


図 4.3.5 XAS スペクトルの L_3 ピーク強度の蒸着量依存性

MCD シグナルの角度依存性

図 4.3.6 は XMCD 測定で得られた 1.0 ML の Ni 薄膜の MCD ピークの角度依存性を示している。 θ はステップ垂直平面においてサンプル垂直方向と印可磁場方向の間の角度である。Ni 薄膜は表面垂直方向には磁化されにくく面内方向に磁化されやすいことから面内磁気異方性を持つのではないかと考えられる。

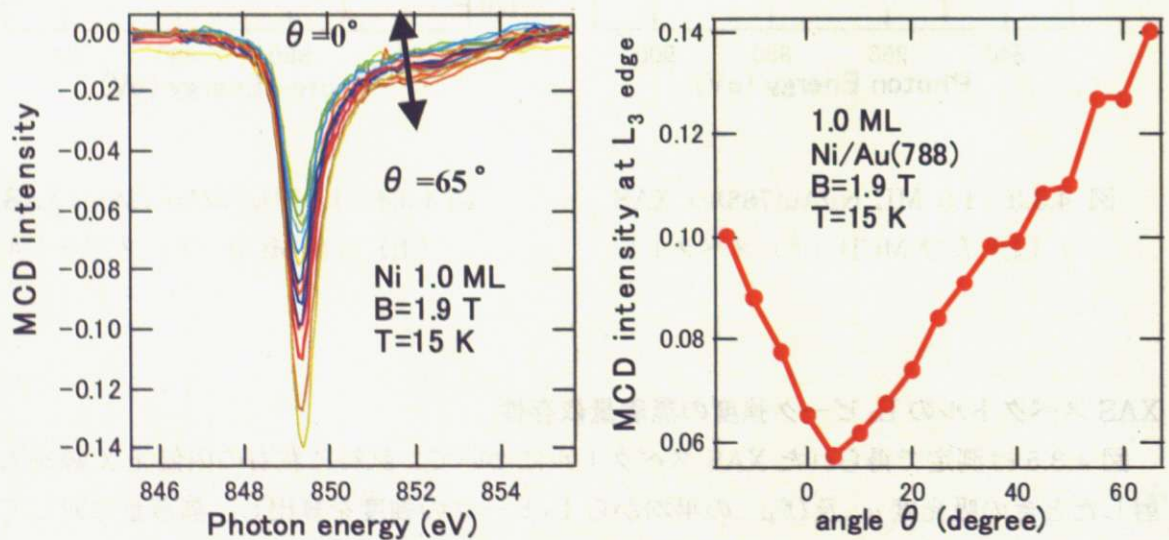
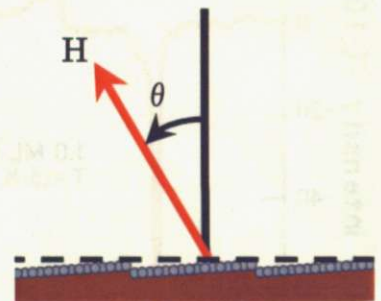


図 4.3.6 角度 θ の定義 (右上)

L_3 吸収端近傍の XAS スペクトル (左下)

MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の角度依存性 (右下)

MCD シグナルの蒸着量依存性

図 4.3.7 は異なる蒸着量で測定した図 4.3.1～図 4.3.4 の MCD ピークをまとめたもので、図 4.3.8 は MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の磁場依存性を示している。蒸着量が多いほどピーク強度は強くなっており、0.5 ML～1.5 ML の 2 次元領域においては蒸着量が増すに従って磁気モーメントが強くなっていくのが分かる。これは蒸着量が下がるほど温度揺らぎの影響が大きくなるからと考えられる。[40]

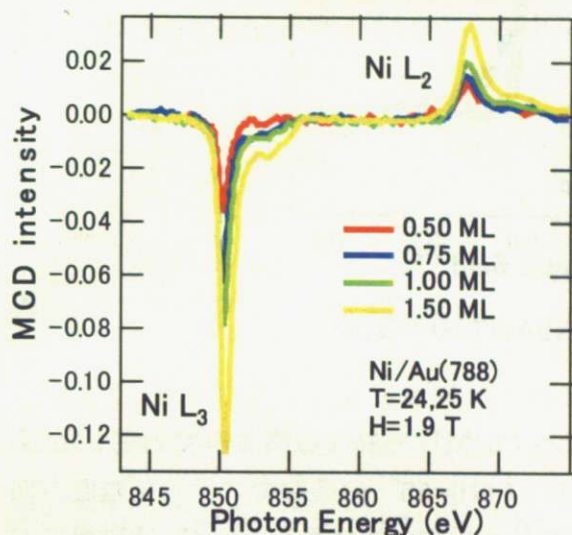


図 4.3.7 MCD スペクトルの蒸着量依存性

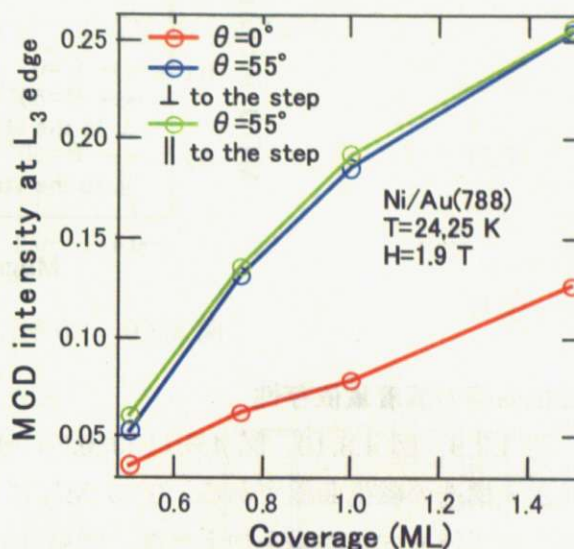


図 4.3.8 MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の蒸着量依存性

磁化曲線

Ni 薄膜の磁気モーメントの振る舞いを調べるために、XMCD スペクトルの L_3 吸収端におけるピーク強度の磁場依存性を測定した結果が図 4.3.9 である。図中、一つのデータポイントが一つの XMCD スペクトルに対応し、 L_3 吸収端におけるピーク強度が磁化に比例することから、磁化の磁場応答を表す M - H 曲線と同じ情報を含んでいる。 $\theta=55^\circ$ の条件の時には、比較的低磁場でも磁気飽和が起こっており面内磁気異方性を持つことが分かる。これは 3 次元であるバルク Ni が面直 ((111) 方向) に磁気異方性を示すのとは異なる。これは Ni 薄膜の面内磁気異方性は二次元構造であることによる形状磁気異方性、Au 基板により引き伸ばされた Ni 原子の間隔による磁歪、Ni/Au 界面の結晶磁気異方性、等が原因として考えられる。さらに、ステップ並行方向に磁場をかけた際には、はっきりとした強磁性的なヒステリシスループが見られ、Ni 薄膜がステップ並行方向の磁気異方性を持つことが分かる。この原因としては、ステップ端の結晶磁気異方性、ステップ近傍の磁歪等が原因として考えられる。

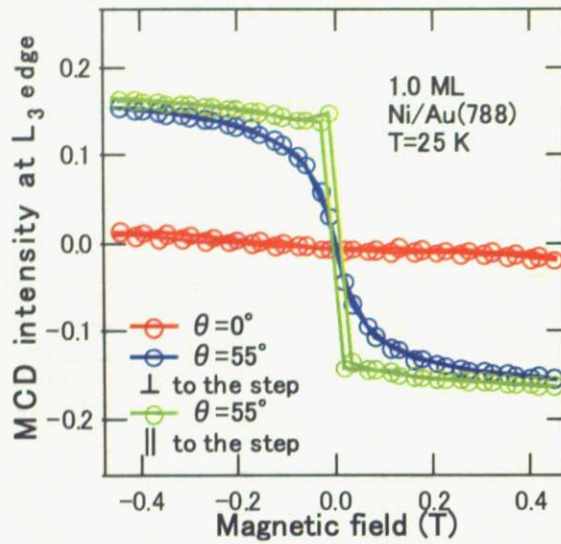


図 4.3.9 1.0 ML Ni/Au(788)の磁化

磁化曲線の蒸着量依存性

図 4.3.9、図 4.3.10、図 4.3.11 は 0.75 ML～1.5 ML の異なる蒸着率で測定した Ni 低次元構造の磁化曲線である。0.75 ML においては $\theta=55^\circ$ の条件でステップ垂直方向および平行方向に磁場を加えた際に強磁性的なヒステリシスは見られないが、低磁場において磁気飽和が起こっていることから短距離強磁性秩序を持ち超常磁性を示している。蒸着量が増すほど、 $\theta=55^\circ$ の条件の時の強磁性的なヒステリシスループは強くなり、1.5 ML においてはステップ垂直方向に磁場をかけた際にも、はっきりとしたヒステリシスループが見られる。これは、蒸着量が増すことでステップからの影響が減少したことが原因であると考えられる。

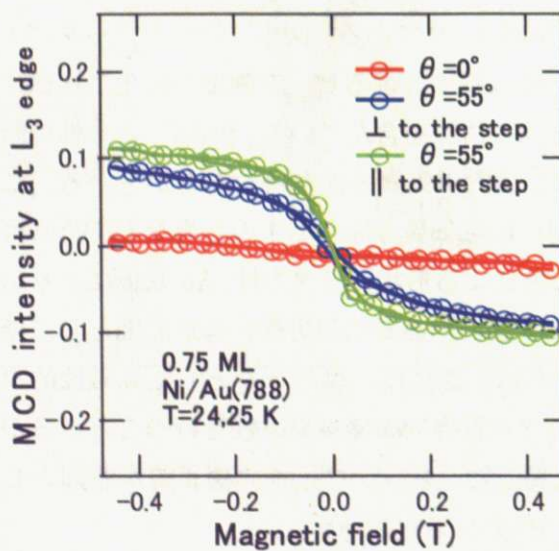


図 4.3.10 0.75 ML Ni/Au(788)の磁化

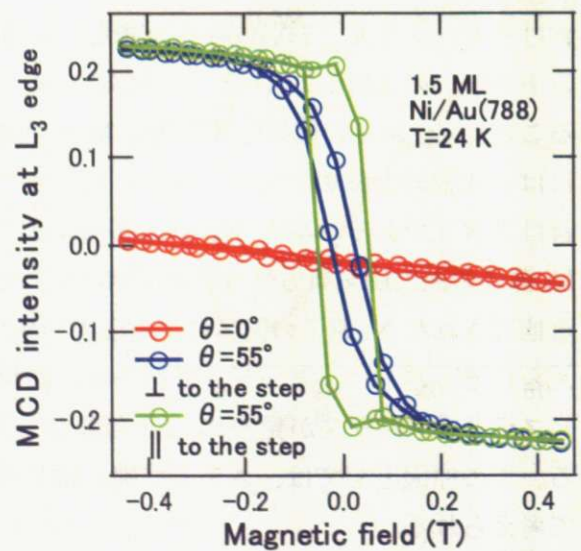


図 4.3.11 1.5 ML Ni/Au(788)の磁化

スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメント

先述した XMCD 軌道総和則とスピン総和則について、MCD スペクトルの L_3 ピーク強度 $\int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega = p$ 、MCD スペクトルの L_3 ピーク強度と L_2 ピーク強度の和

$\int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega = q$ 、XAS スペクトルの L_3 ピーク強度と L_2 ピーク強度の和

$\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega = r$ 、とおくと、XMCD 総和則(2.2.1)、(2.2.2)は、

$$m_{orb} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{q}{r} \cdot n_h \mu_B \quad (4.1)$$

$$m_{spin}^{eff} = -\frac{6p - 4q}{r} \cdot n_h \mu_B \quad (4.2)$$

と表せる。図 4.3.12 は p, q, r がそれぞれ XAS、XMCD スペクトルのどの部分に対応するかを図示したものである。ここで m_{orb} 及び m_{spin}^{eff} の強さを比較すると、

$$m_{orb} / m_{spin}^{eff} = \frac{4q}{3(6p - 4q)} \quad (4.3)$$

式(4.3)のようになり、図 4.2.13 は各蒸着量における m_{orb} / m_{spin}^{eff} の値を示したものである。MCD スペクトルの L_3 及び L_2 ピークの強度比から Ni 低次元構造内の磁気モーメントにおける軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの割合を計算できる。 L_3 ピークの強度を p 、 L_2 ピーク L_3 及び L_2 ピーク強度の和を q とすると、軌道モーメントとスピンモーメントの比率は図 4.3.13～図 4.3.16 は $\theta = 55^\circ$ 、ステップ平行方向に磁場をかけて測定して得られた MCD スペクトル及びその積分値である。

図 4.3.17 は図 4.3.13～図 4.3.16 のスペクトルから p, q を算出した軌道モーメントとスピンモーメントの比率の蒸着量依存性を示している。図 4.3.17

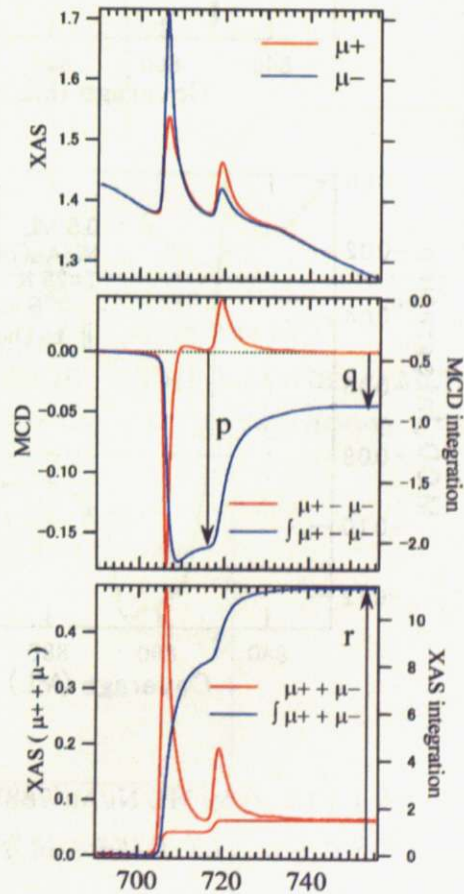


図 4.3.12 XAS、MCD
スペクトルにおける

中の赤線はバルク Ni における m_{orb}/m_{spin}^{eff} の値 0.11 を示している[41][42]。蒸着量が減るほどに軌道磁気モーメントの比率が増しているのが分かるが、これは次元性が低くなり対称性が下がることでスピン-軌道相互作用が強くなり、消失していた軌道モーメントが復活することを反映していると考えられる。[43]

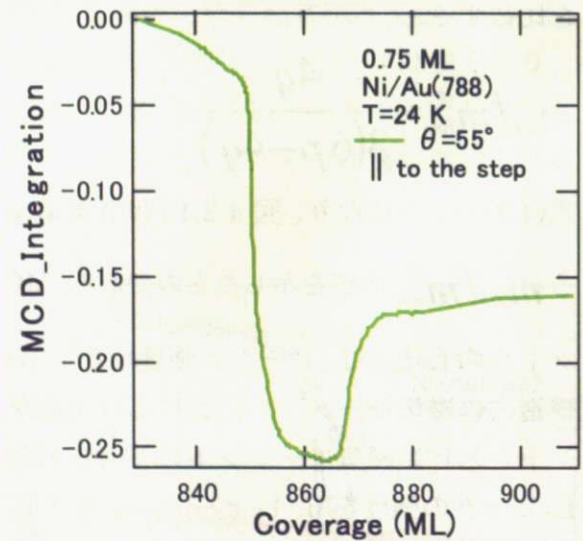
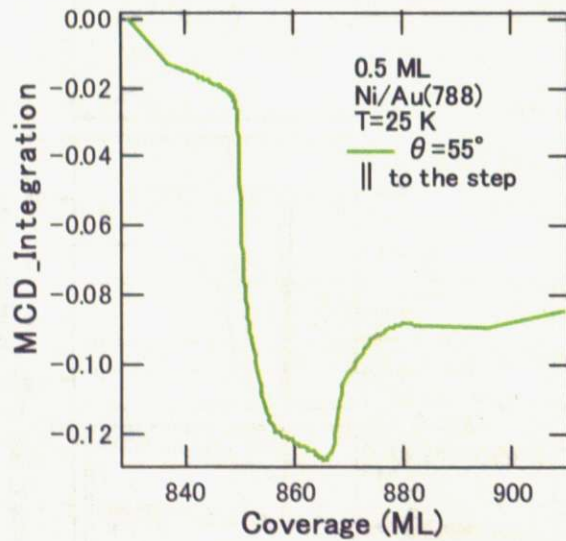
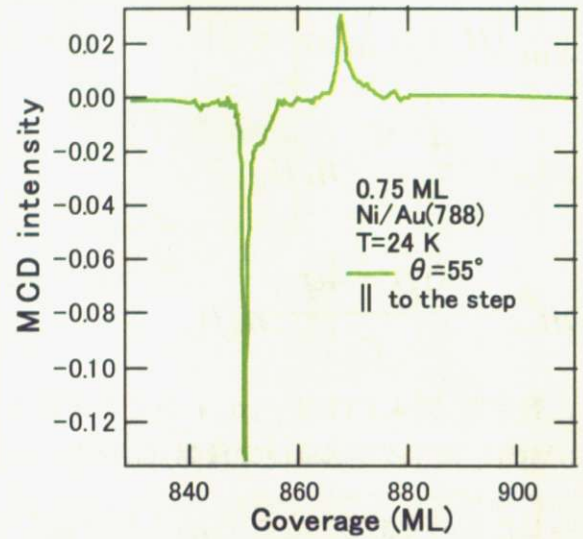
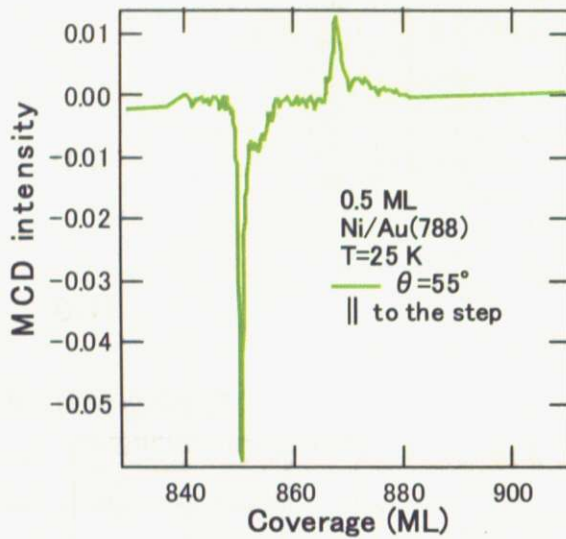


図 4.3.13 0.50 ML Ni/Au(788)の MCD スペクトル (上) 及びその積分値 (下)

図 4.3.14 0.75 ML Ni/Au(788)の MCD スペクトル (上) 及びその積分値 (下)

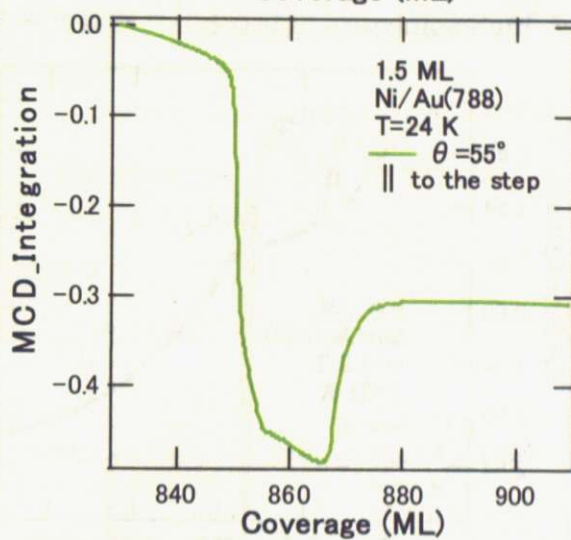
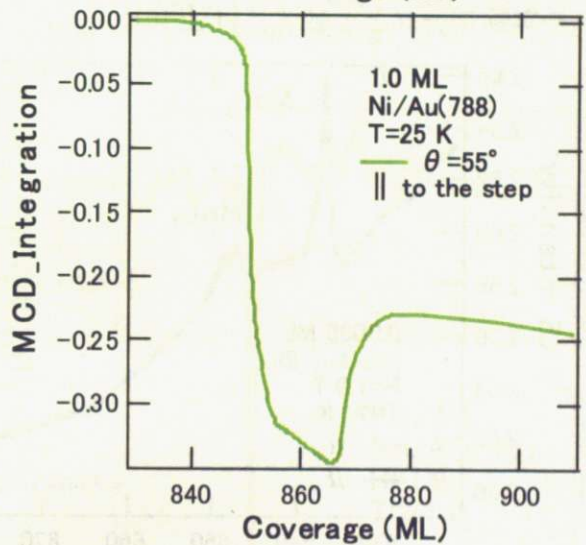
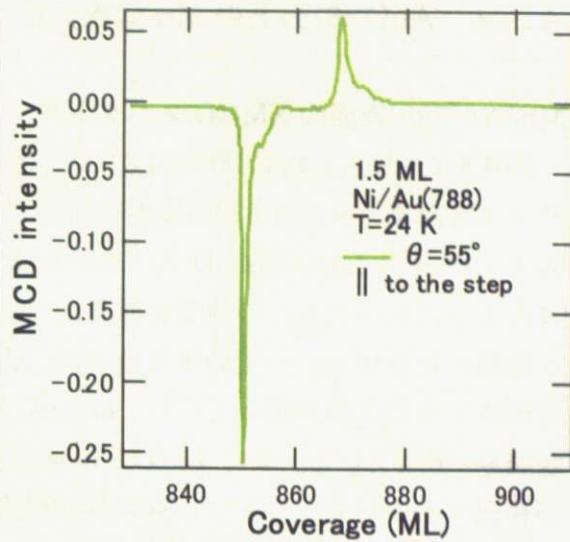
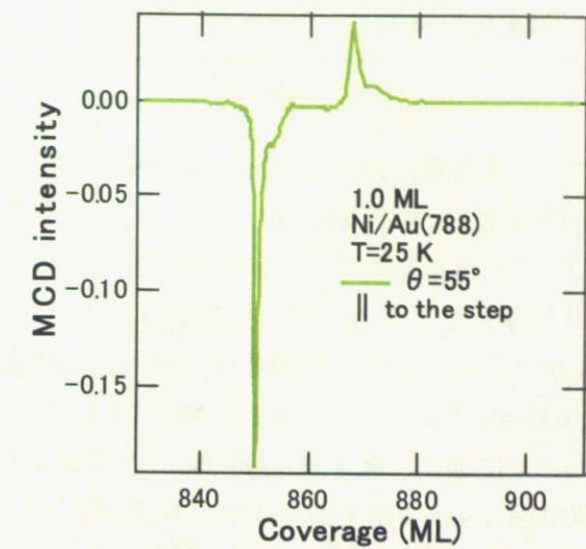


図 4.3.15 1.0 ML Ni/Au(788)の MCD
スペクトル (上) 及びその積分値 (下)

図 4.3.16 1.5 ML Ni/Au(788)の MCD
スペクトル (上) 及びその積分値 (下)

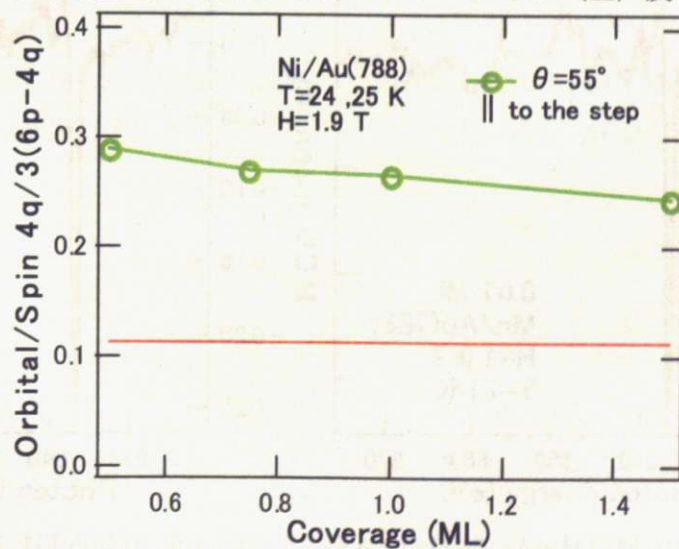


図 4.3.17 スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの比

4. 4 Au(788)面上の Mn 低次元構造の磁気的特性

Mn/Au(788)表面の XMCD スペクトル

図 4.4.1～図 4.4.4 は 0.01～0.31 ML の異なる蒸着量における Mn/Au(788)についてサンプル面直方向に 1.9T の磁場を印加した際の XAS 及び XMCD スペクトルである。図 4.4.1～図 4.4.4 の XMCD スペクトルについては各蒸着量のシグナルの強度を比較できるようにスペクトルの強度を蒸着量で割り標準化してある。なお、前項の STM による観察から 0.07ML 付近の蒸着量では、Mn がステップの端に吸着し 1 次元的な列構造を形成することがわかっている。637 eV と 647 eV のピークがそれぞれ Mn の L_3 、 L_2 吸収端と一致している。また L_3 及び L_2 吸収ピークに加え、高エネルギー側にサブピークが存在するのが分かる。これらのピーク位置は図 4.4.5 に示す Mn の 3 d 軌道が $S=5/2$ の high spin state であるとして理論データや実験データと一致する[44][45]。

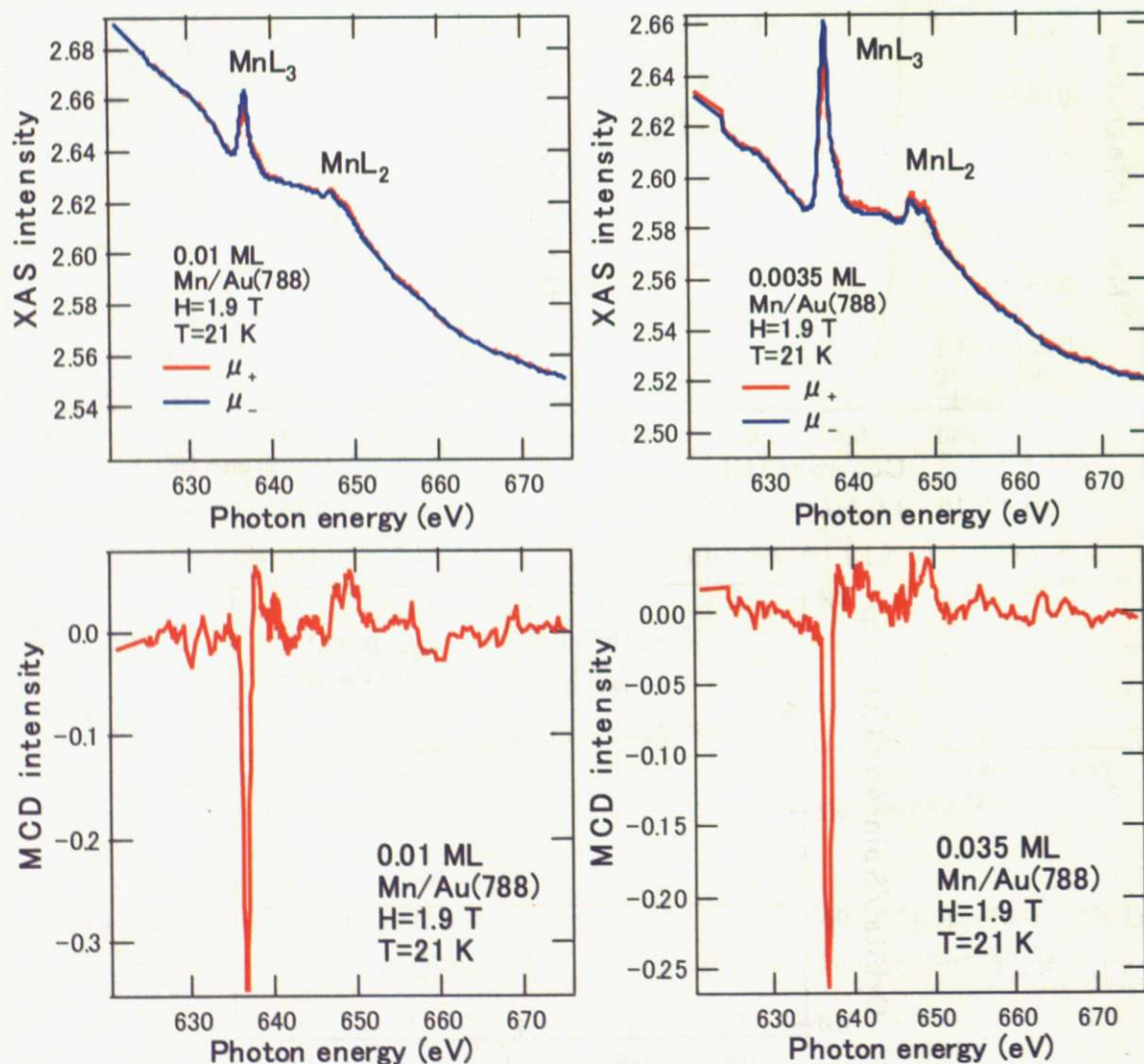


図 4.4.1 0.01 ML Mn/Au(788)の XAS (上) 及び MCD (下) スペクトル

図 4.4.2 0.035 ML Mn/Au(788)の XAS (上) 及び MCD (下) スペクトル

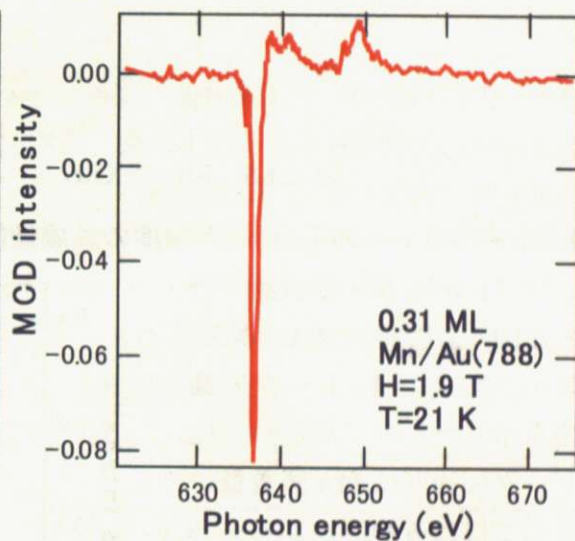
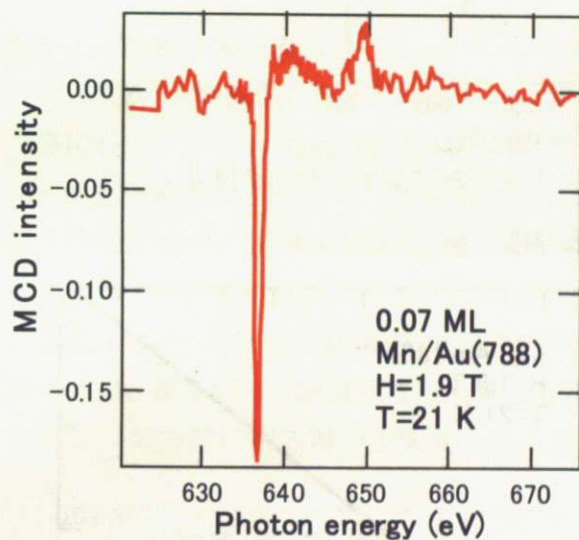
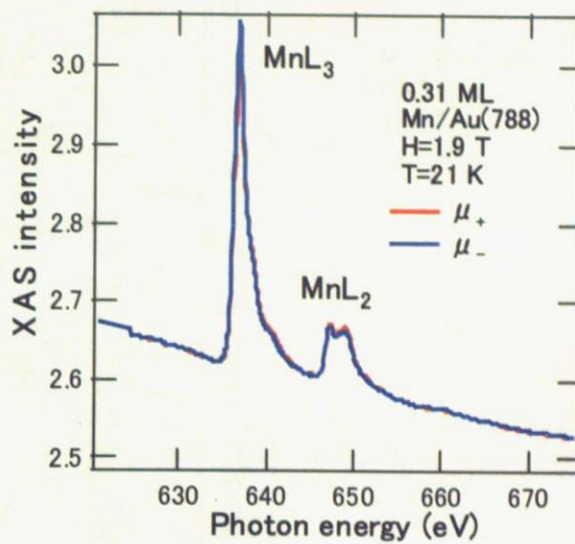
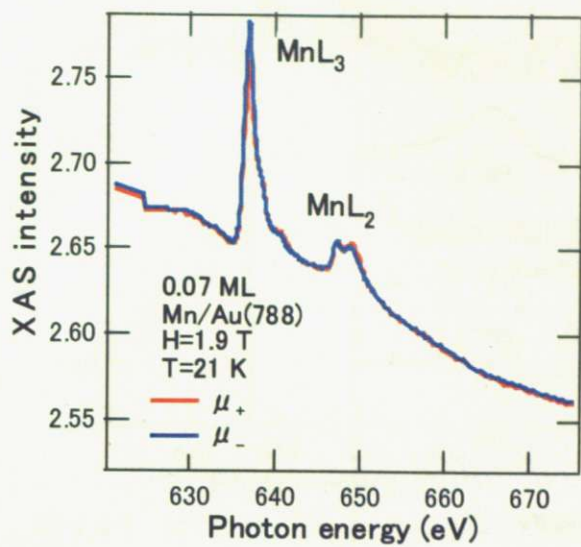


図 4.4.3 0.07 ML Mn/Au(788)の XAS
(上) 及び MCD (下) スペクトル

図 4.4.4 0.31 ML Mn/Au(788)の XAS
(上) 及び MCD (下) スペクトル

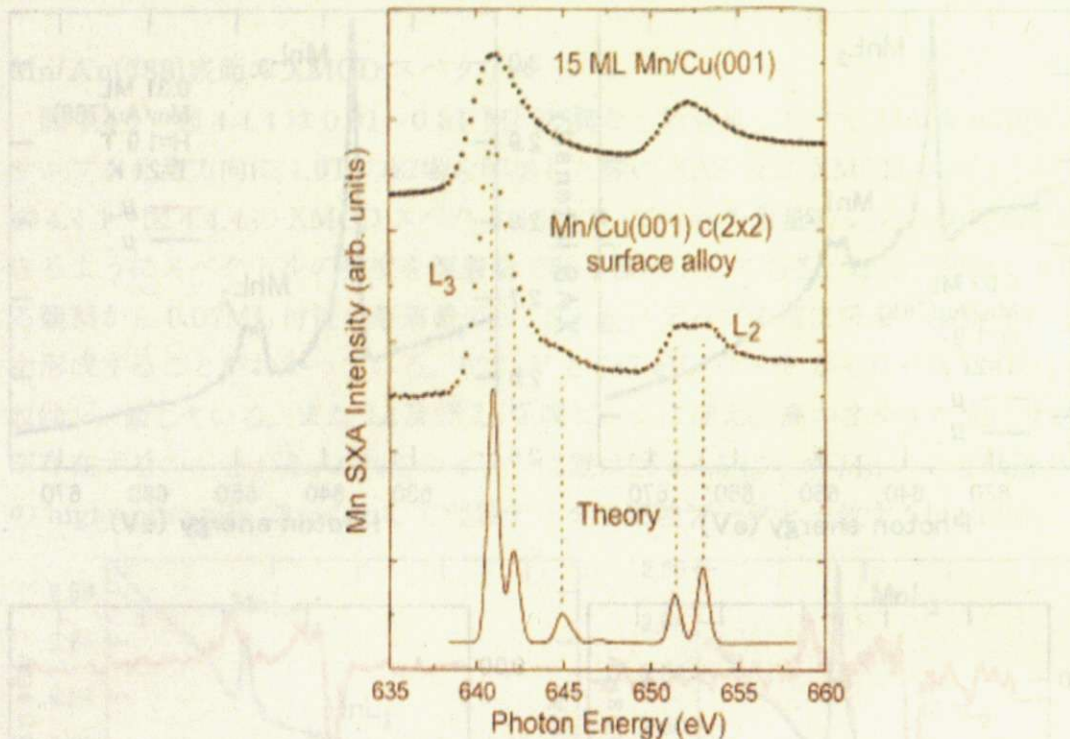


図 4.4.5 Mn の XAS スペクトルにおけるサブピーク [45]

XAS スペクトルの L_3 ピーク強度の蒸着量依存性

図 4.4.6 は Mn 蒸着量に対する図 4.4.1～図 4.4.4 の XAS スペクトルの L_3 ピークの強度を示したものであるが、 L_3 ピークの強度は Mn 蒸着量に対してほぼ直線的にふるまい、蒸着量 0 の際にはピーク強度も 0 に向かっており、Mn の蒸着量が適正量であったことが分かる。

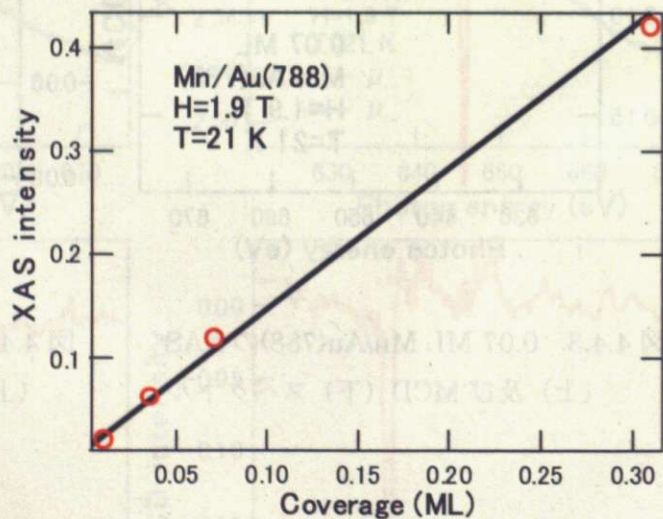


図 4.4.6 XAS スペクトルの L_3 ピーク強度の蒸着量依存性

MCD シグナルの蒸着量依存性

図 4.4.7 は図 4.4.1～図 4.4.4 の MCD スペクトルをまとめたものである。明確な L_3 ピークが観測でき、Mn の 3d 軌道が磁気モーメントを有することがわかる。図 4.4.8 は図 4.4.7 の MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の磁場依存性を示している。また蒸着量が少ないほど強い MCD シグナルが確認でき、特に 1 次元構造になる 0.07 ML を境に磁気モーメントが急増している。

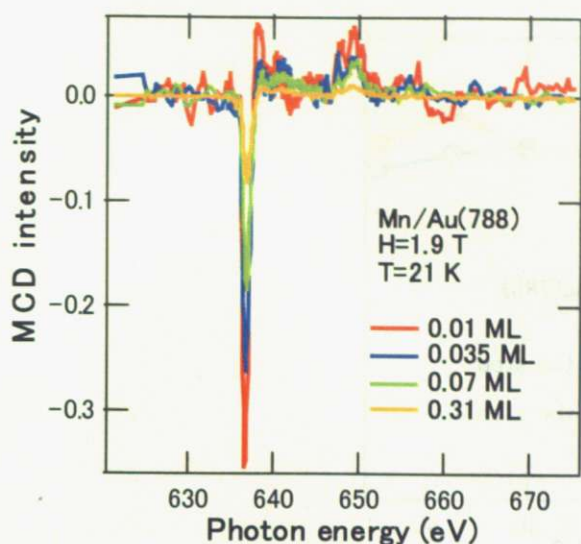


図 4.4.7 MCD スペクトルの蒸着量依存性

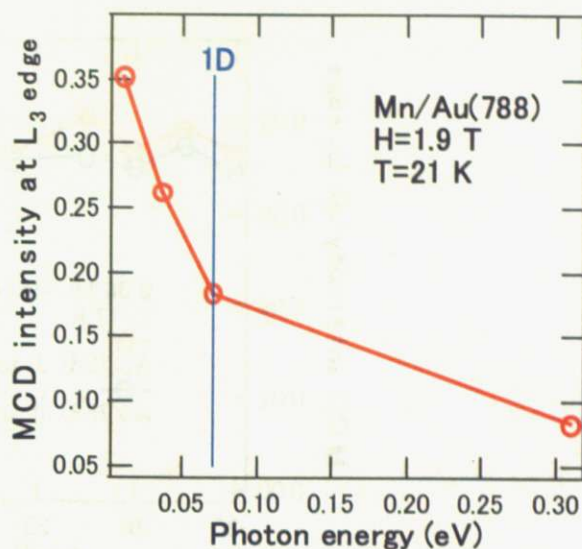


図 4.4.8 MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の蒸着量依存性

Mn/Au(788)の磁気異方性

Mn 低次元構造の磁気異方性について調べるために、0.36 ML の Mn/Au(788)について MCD スペクトルの角度依存性について調べた。図 4.4.9 は Au(788)面上に形成した Mn 低次元構造の MCD スペクトルにおけるステップ垂直方向及び平行方向の角度依存性を示しており、図 4.4.10 は、図 4.4.9 の MCD スペクトルの L_3 ピーク強度を示している。ステップ垂直方向、ステップ平行方向いずれについても角度によらず MCD ピークの強度はほぼ一定であり磁場の印加方向が磁気モーメントの強さに及ぼす影響は見られない。Mn 原子は 3d 軌道に 5 つの電子を持ち、各軌道に 1 つずつスピンの配置されるために、等方的に振る舞い磁気異方性を示さないものと考えられる。

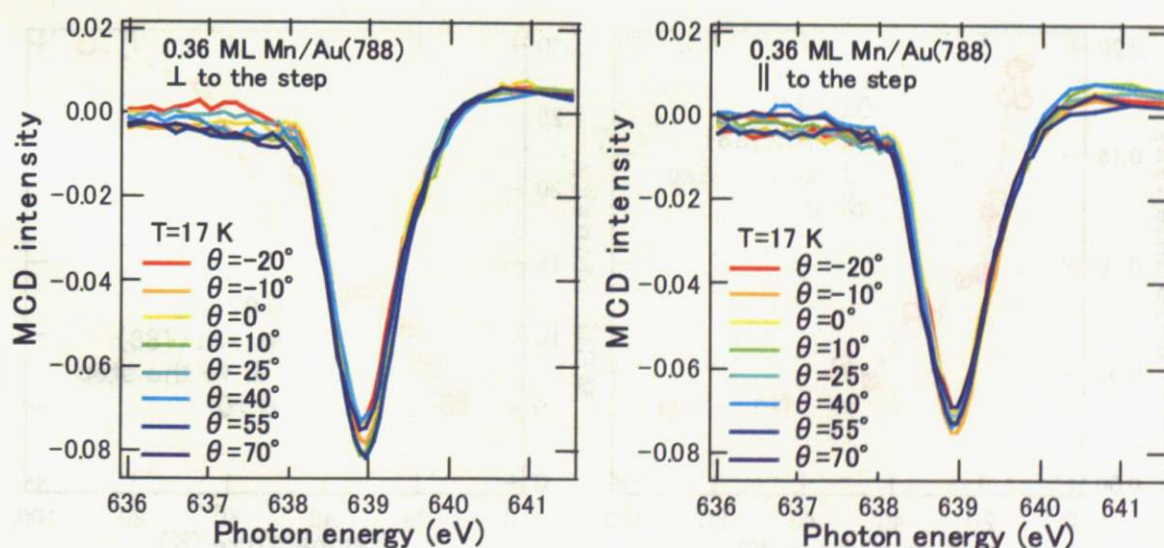


図 4.4.9 L_3 吸収端近傍の MCD スペクトル

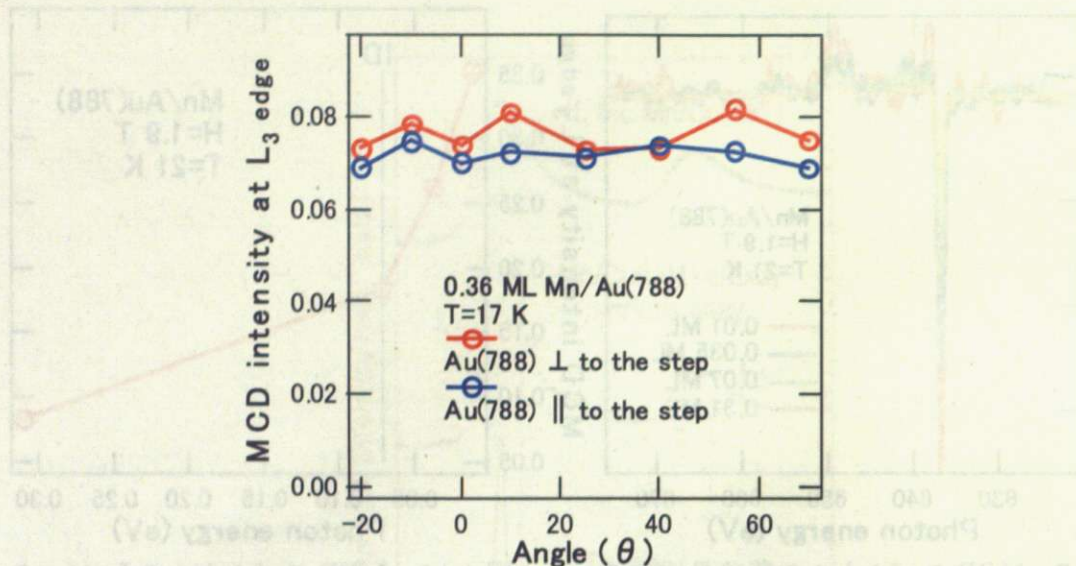


図 4.4.10 MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の角度依存性

MCD シグナルの温度依存性

図 4.4.11、図 4.4.12 は 0.07 ML 及び 0.36 ML の Mn/Au(788) における MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の温度依存性を示している。横軸は温度、縦軸は MCD 強度及び MCD 強度の逆数を示している。0.07 ML、0.36 ML のいずれにおいても低温になるほど MCD 強度が増しているのが分かる。0.07 ML において 0 K における MCD 強度の逆数の値は 0 に向かっており、0.07 ML Mn/Au(788) は常磁性を示すと考えられる。一方、0.36 ML において 0 K における MCD 強度の逆数の値は正の値に向かっており、0.36 ML Mn/Au(788) は反強磁性を示すと考えられる。1 次元構造の 0.07 ML では 2×1 構造をとるのに対し、擬 1 次元構造の 0.36 ML では $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 構造に変化するためと考えられる。

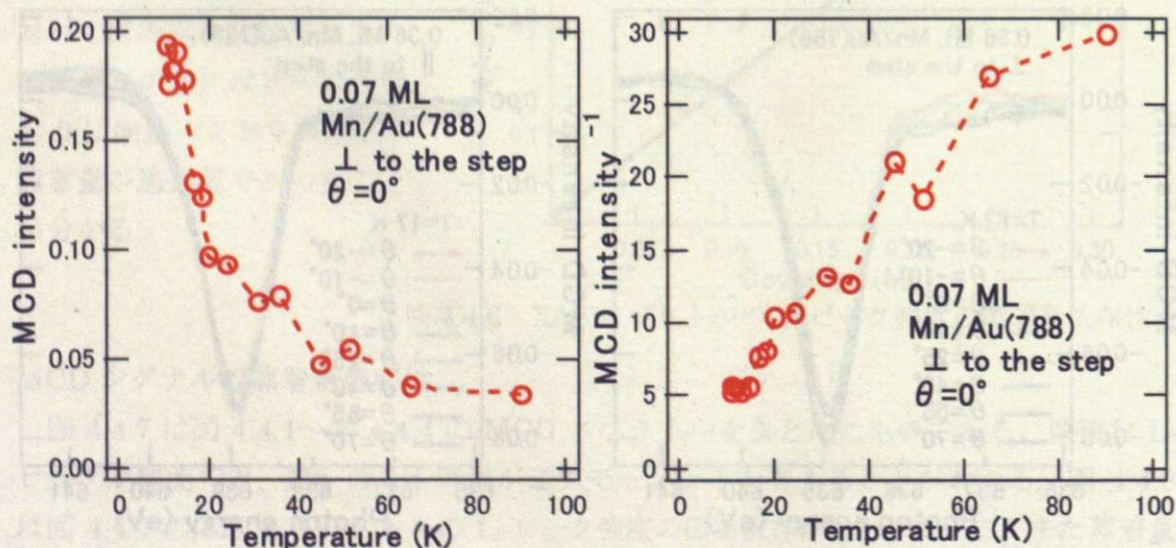


図 4.4.11 0.07 ML Mn/Au(788) MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の温度依存性

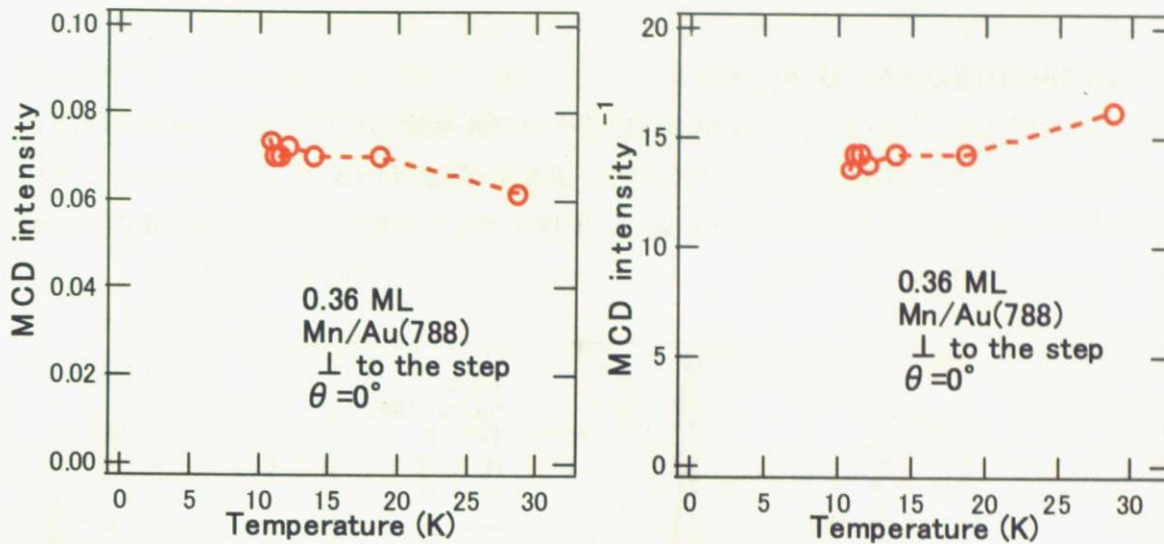


図 4.4.12 0.36 ML Mn/Au(788) MCD スペクトルの L_3 ピーク強度の温度依存性

磁化曲線の蒸着量依存性

Mn 低次元構造の磁気モーメントの振る舞いを調べるために、異なる蒸着量における XMCD スペクトルの L_3 吸収端におけるピーク強度の磁場依存性を測定した結果が図 4.4.13 である。印可磁場方向はサンプル表面垂直方向である。強磁性物質に特有のヒステリシス曲線は見られず、常磁性的に変化している。ただ、1 次元構造である 0.07 ML の際のスペクトルでは比較的小さい磁場で磁気飽和の兆しを確認でき、Mn ナノワイヤーが短距離強磁性秩序を有するスピンプロックに分割されて超常磁性的にふるまっている可能性も考えられる。

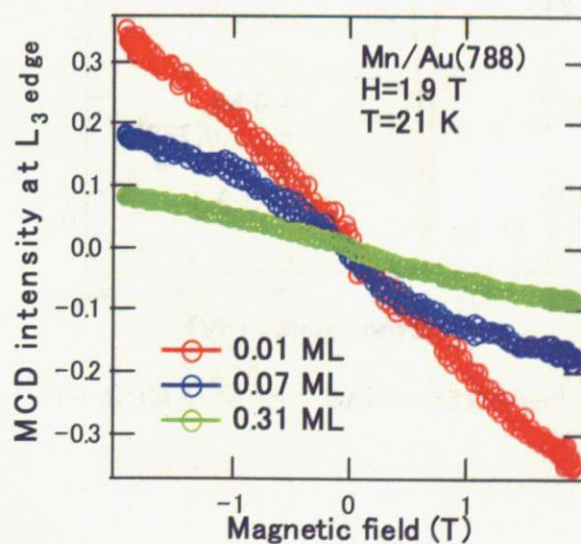


図 4.4.13 Mn/Au(788) の磁化

4. 5 Au(788)面上の Fe 低次元構造の磁気的特性

Fe/Au(788)表面の XMCD スペクトル

図 4.5.1 は 1.0 ML の Fe/Au(788) についてサンプル面直方向に 1.9 T の磁場を印加した際の XAS 及び XMCD スペクトルである。706.5 eV と 719.5 eV のピークがそれぞれ Fe の L_3 、 L_2 吸収端と一致している。明確な MCD シグナルが確認でき、Fe の 3d 軌道が磁気モーメントを持つことが分かる。

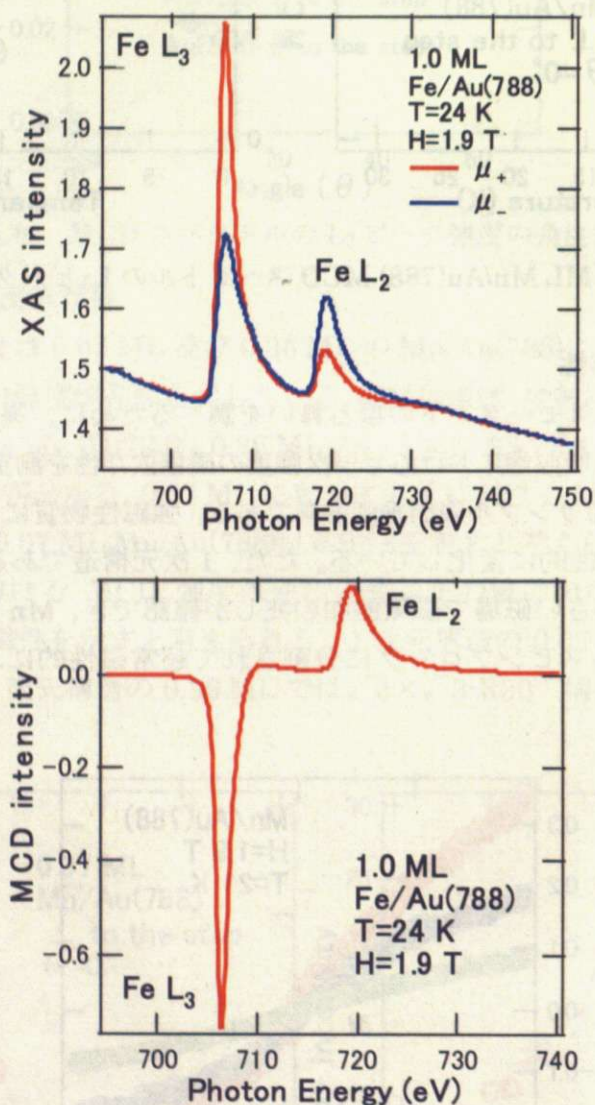


図 4.5.1 1.0 ML Fe/Au(788)の XAS (上) 及び MCD (下) スペクトル

Fe/Au(788)の磁気異方性

図 4.5.2 に示す 1.0 ML の Fe 薄膜では MCD ピーク強度は $\theta=0^\circ$ 、 $\theta=55^\circ$ いずれも差がないが、図 4.5.3 に示す磁化曲線においては、残留磁化や飽和磁場に明確な差が出ており、面直方向の磁気異方性を持つことが分かる。保持力については、磁場の角度に関わらず一定である。また $\theta=55^\circ$ においては磁場をステップ平行に印加した場合とステップ垂直方向に印加した場合とで磁化曲線に変化が見られないので、ステップが系にもたらす磁気的な影響は無いように思われる。

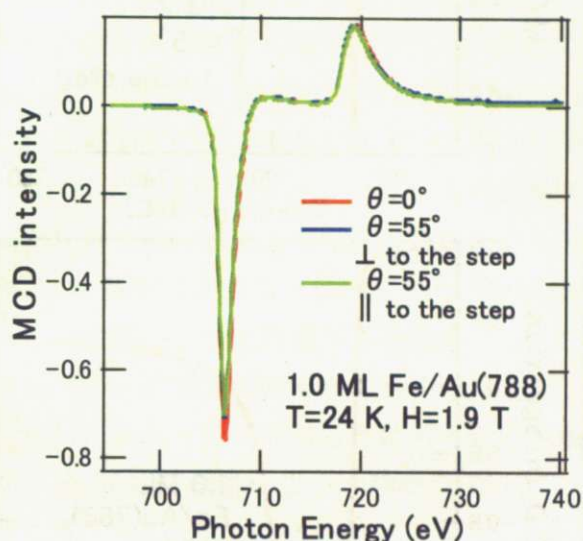


図 4.5.2 MCD スペクトルの角度依存性

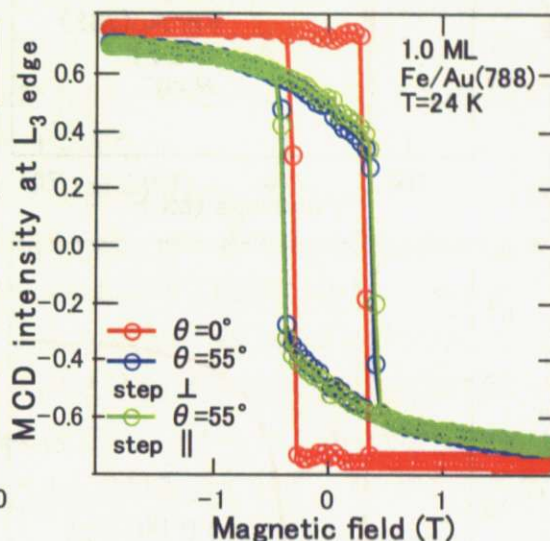


図 4.5.3 1.0 ML Fe/Au(788)の磁化

スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメント

Fe/Au(788)についても XMCD 軌道総和則とスピン総和則を用いて軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの比率を求めた。図 4.5.4 及び図 4.5.5 は 1.0 ML Fe/Au(788) に $\theta=0^\circ$ 及び $\theta=55^\circ$ ステップ平行方向に磁場を印加した際の MCD スペクトル及びその積分値である。表 4.5.1 に示すように、1.0 ML Fe/Au(788)ではバルクの状態[41]に比べて軌道磁気モーメントの比率が上昇しているのが分かる。

	1.0 ML $\theta=0^\circ$	1.0 ML $\theta=55^\circ$	バルク[41]
Orbital/Spin	0.0597	0.0606	0.0242

表 4.5.1 軌道磁気モーメント対スピン磁気モーメント

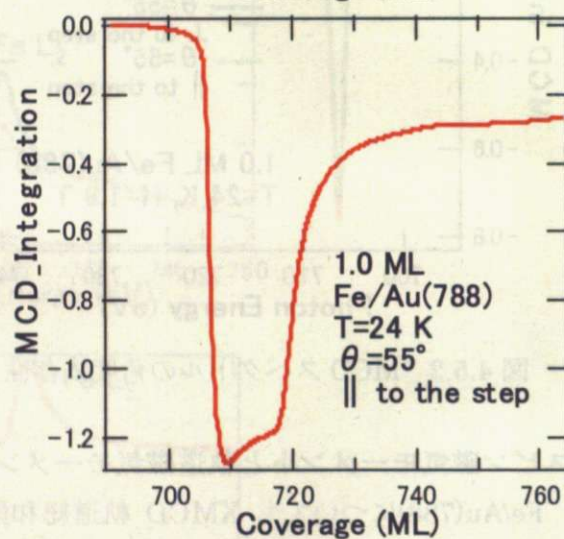
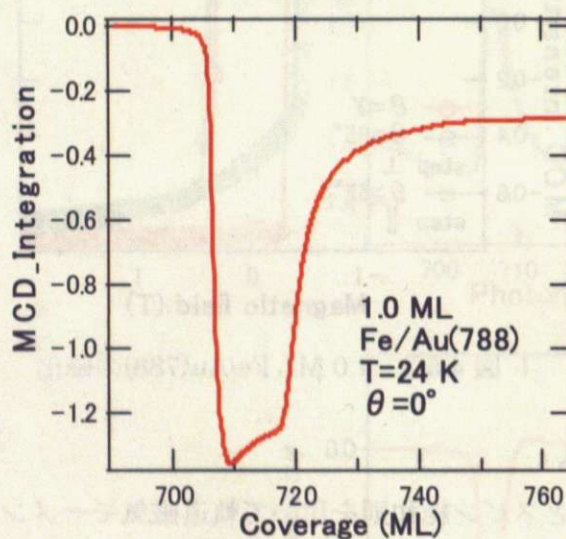
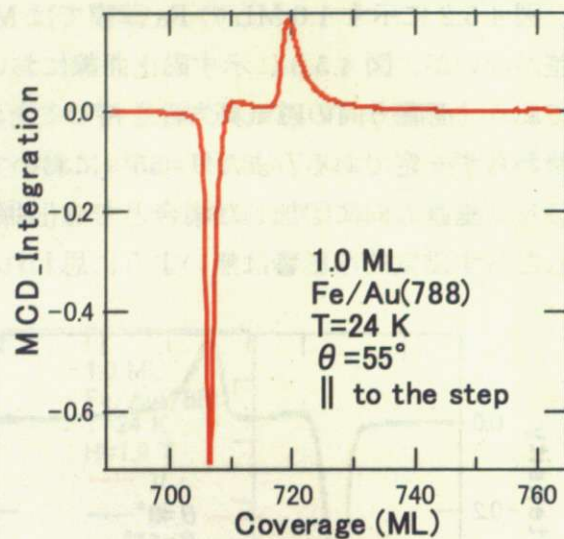
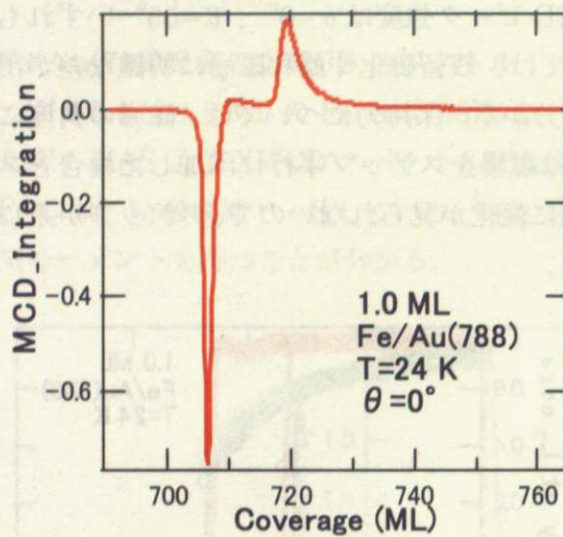


図 4.5.4 1.0 ML Fe/Au(788)の MCD
スペクトル (上) 及びその積分値 (下)

図 4.5.5 1.0 ML Fe/Au(788)の MCD
スペクトル (上) 及びその積分値 (下)

5、結論

本研究では STM、XMCD 測定により、Au 微傾斜面上に形成した 3d 遷移金属の低次元構造の構造や磁性について、特に磁気異方性についての情報を得ることができた。

Ni 低次元構造は次元性が下がるほど磁気モーメントが減少するのに対し、Mn 低次元構造は次元性が下がるほど磁気モーメントが増大することが分かった。

3d 遷移金属の低次元構造の軌道及びスピン磁気モーメントについて、次元性が下がり対称性を失うことにより、バルクの状態で失われていた軌道磁気モーメントが復活することが Fe 及び Ni について確認された。Mn については MCD スペクトルの L_2 ピークが不鮮明なので、総和則を用いた解析は行っていない。

Ni は低次元化することでバルクの状態の(111)面垂直方向の磁気異方性から、(111)面内平行方向の磁気異方性に変化することが分かった。Ni 薄膜は薄膜の形状磁気異方性、Au 基板により引き伸ばされた Ni 原子間隔に起因する磁歪、Ni/Au 界面の結晶磁気異方性等により面内磁気異方性を示し、ステップ端近傍の結晶磁気異方性や磁歪等によりステップ平行の磁気異方性を示すと考えられる。Fe 低次元構造は面直磁気異方性を示し、またステップが磁性にもたらす影響は確認できなかった。Mn 低次元構造では Ni、Fe 低次元構造のような強磁性的なヒステリシスは確認できず、また特に磁気異方性を持たないことが分かった。0.36 ML Mn/Au(788)では反強磁性を示すのに対し 0.07 ML Mn/Au(788)では常磁性を示すなど、擬 1 次元構造から 1 次元構造へと構造が変化するのに伴い磁性も変化することが分かった。3d 遷移金属では電子配置を少し変化させただけで全く異なった磁性を示している。Au の 6s 軌道との相互作用により、遷移金属の 3d 軌道が変化するからだと考えられる。

1.0 ML Ni/Au(788)	0.36 ML Mn/Au(788)	1.0 ML Fe/Au(788)
面内方向	特に無し	面直方向
ステップ平行方向		

表 5.1 3d 遷移金属低次元構造の磁気異方性

6、参考文献

- [1] C. L. Fu, A. J. Freeman, and T. Oguchi, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2700.
- [2] Roy Richter, J. G. Gay, and John R. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2704.
- [3] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brunel, *Science*. **300** (2003) 1130.
- [4] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone, *Nature* **416**, (2002) 301.
- [5] J. Shen, R. Skomski, M. Klaua, H. Jenniches, S. Sundar Manoharan, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 2340.
- [6] P. Ohresser, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, N. B. Brookes, and M. Finazzi, *Phys. Rev. B.* **62** (2000) 5803.
- [7] H. Fujisawa, S. Shiraki, M. Furukawa, S. Ito, T. Nakamura, T. Muro, M. Nantoh, and Maki Kawai, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 245423, 1-8.
- [8] J. Hauschild, H. J. Elmers, U. Gradmann, *Phys. Rev. B.* **57** (1997) R677.
- [9] S. Iwasaki : *IEEE Trans. Magn.* MAG-11, (1975) 1175.
- [10] S. Iwasaki and Y. Nakamura : *IEEE Trans. Magn.* MAG-13, (1977) 1272.
- [11] <http://www.hitachigst.com/portal/site/jp/menuitem>.
- [12] S. Iwasaki, K. Ouchi, and N. Honda : *IEEE Trans. Magn.* MAG-32, (1996) 3795.
- [13] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **24** (1981) 864.
- [14] S. Ohnishi, A. J. Freeman, M. Weinert, *Phys. Rev. B.* **28** (1983) 6741.
- [15] N. D. Mermin, and H. Wagner, *Phys Rev Lett* **17**, (1966) 1133.
- [16] M. Komelj, D. Steiauf, and M. Fahnle, *Phys. Rev. B* **73**, (2006) 134428.
- [17] S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, S. Rousset, H. Bulou, C. Goyhenex, and L. Proville, *Surf. Sci.* **559** (2004) 47.
- [18] J. V. Barth, H. Brune, and G. Ertl, *Phys. Rev. B* **42**, (1990) 9307.
- [19] C. Woll, S. Chiang, R. J. Wilson, and P. H. Lippel, *Phys. Rev. B* **39**, (1989) 7988.
- [20] A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Perez-Diesta, V. Repain, S. Rousset, F. J. G. d. Abajo, and J. E. Ortega, *Phys Rev Lett* **87**, (2001) 107601.
- [21] S. Blugel, *Phys Rev Lett* **68**, (1992) 851.
- [22] R. Young, J. Ward, and F. Scire, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, (1982) 922.
- [23] G. Schutz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, *Phys Rev Lett* **58**, (1987) 737.
- [24] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, *Phys. Rev. B* **42**, (1990) 7262.

- [25] 太田俊明, X 線吸収分光法 –XAFS とその応用–
(アイピーシー出版部, 2002), p. 237.
- [26] 太田俊明, X 線吸収分光法 –XAFS とその応用–
(アイピーシー出版部, 2002), p.238.
- [27] K. Hirano, and H. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, (1997) L1272.
- [28] 鈴木基寛, 放射光 (日本放射光学会誌, 2000), Vol. 13, p. 12.
- [29] K. Besocke, *Surf. Sci.* **181**, (1987) 145.
- [30] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, and M. Teske, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, (1989) 1200.
- [31] T. Nakamura, *Magune* **1**, (2006) 108.
- [32] T. Hirono, H. Kimura, T. Muro, Y. Saito, and T. Ishikawa,
J. Elecron. Spectrosc. & Related Phenom. **147**, (2005) 1097.
- [33] S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Nantoh, and Maki. Kawai,
Surf. Sci. **552**, (2004) 243.
- [34] S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Nantoh, and Maki. Kawai,
表面科学 **25**, (2004) 434.
- [35] S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Nantoh, and Maki. Kawai,
Appl. Surf. Sci. **237**, (2004) 284.
- [36] W. G. Cullen, and P. N. First, *Surface Science*, **420** (1999) 53.
- [37] J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Kopatzki and R. J. Behm,
Surface Science, **365** (1996) L647
- [38] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey, and R. F. Willis,
Adv. Phys. **47**, (1998) 511.
- [39] J. Shen, J. P. Pierce, E. W. Plummer, and J. Kirschnerl,
J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) R1-R30.
- [40] J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser, H. Jenniches, J. Barthel, Ch. V. Mohan,
and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **56**, (1997) 11134.
- [41] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, and A. M. Boring,
Phys. Rev. B **45**, (1992) 12911.
- [42] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, and M. S. S. Brooks,
Phys. Rev. B **42**, (1990) 2707.
- [43] P. Ohresser, N. B. Brookes, S. Padovani, F. Scheurer, and H. Bulou,
Phys. Rev. B **64**, (2001) 104429.
- [44] G. van der Laan and B. T. Thole, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 13401.
- [45] W. L. O'Brienet, and B. P. Tonner, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) 617.

7、謝辞

本研究を進めるにあたり、終始御指導、御鞭撻いただきました指導教官の東京大学新領域創成科学研究科、川合真紀教授に心より感謝いたします。研究全般にわたり、有益な御助言、御討論をいただきました理化学研究所川合表面化学研究室、南任真史先任研究員に深く感謝いたします。実験を進めるにあたり、細やかな御指導、適切な御助言をいただきました東京大学新領域創成科学研究科、白木將助教、理化学研究所川合表面化学研究室、藤澤英樹研究員に深く感謝いたします。SPring-8 における実験でお世話になりました高輝度光科学研究センター（JASRI）、中村哲也博士、室隆桂之博士、大沢仁志博士に深く感謝いたします。学生生活を送るにあたりお世話になりました東京大学新領域創成科学研究科、高木紀明准教授に感謝いたします。最後に研究のみならず生活全般にわたりお世話になりました川合・高木研究室の皆様に心から感謝いたします。

平成20年1月25日 広瀬 正明