

令和 2 年 12 月 28 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13691

研究課題名(和文)表面への吸着反応スピン依存性の起源解明

研究課題名(英文)Study on spin dependence in adsorption reaction on surfaces

研究代表者

倉橋 光紀(Kurahashi, Mitsunori)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主席研究員

研究者番号：10354359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：不対電子をもつ原子・分子の表面への吸着反応では、電子スピン由来の効果が重要な役割を果たすと考えられるが、関連する実験観測が大変少ないため、スピンの影響は良く理解されていない。報告者は最近、三重項酸素分子の磁性体表面への吸着確率が表面とO₂分子のスピンの向きに依存することを示した。本計画では、O₂分子吸着スピン依存性のさらなる調査を進めるとともに、スピン配向を指定した原子/表面反応を計測可能な装置を開発・応用することを目的とした。Fe(110)、Ni(111)表面でのO₂吸着スピン依存性の比較により、最表面フェルミ面スピン偏極が重要であることを示し、また偏極原子源/表面反応計測装置を製作した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学反応スピン効果に関するさらなる実験観測結果を提示し、表面スピン偏極電子状態と反応確率のエネルギー依存性の相関を明らかにした点、また原子/表面反応スピン依存性の計測を可能にするプラットフォームを構築した点、検出効率の高い六極磁子型スピン検出器の開発に成功し、偏極ビームや散乱粒子のスピン偏極度評価に利用可能であることを見いだした点で有意義であった。

研究成果の概要(英文)：The effect of electron spin on adsorption reaction of atoms and molecules on surfaces is not understood well due to the lack of experimental evidences on it. Motivated by our recent observation of spin correlation effect in O₂ chemisorption on Ni(111), we have studied the spin effect in adsorption in more details in this project. Comparison of the O₂ adsorption on Fe(110) and Ni(111) allowed us to conclude that the surface spin polarization at EF plays a key role in the spin effect in O₂ chemisorption. A spin-polarized atomic beam/surface reaction apparatus was built and tested for its use to investigate the spin effect in atom/surface reaction.

研究分野：薄膜表面・界面物性

キーワード：電子スピン 吸着 偏極ビーム

1. 研究開始当初の背景

不対電子を持つ原子・分子が関与する化学反応を議論する際、電荷移動におけるパウリ排他原理の制約、化学種間の交換相互作用、三重項一重項変換等の非断熱遷移など、電子スピン由来の効果を考慮する必要がある。これは化学反応全般に関わる普遍的な問題であるが、電子スピンの化学反応に如何なる影響を与えるのか、主に実験事実の欠如のため、未だ良く理解されていない。報告者は三重項酸素分子の Ni 表面への吸着確率が、表面と O₂ 分子のスピン配向に大きく依存することを示した[Kurahashi et al., PRL 114, 016101 (2015)]。但し、観測結果は表面/O₂ 分子間の電荷移動では説明できず、交換相互作用の点でも直観に反するものであった。(i)Ni 以外の強磁性表面に対する O₂ 吸着実験、(ii)不対電子を持つ他の原子・分子、例えば原子状水素に対してスピン依存吸着実験を行い O₂ 吸着の場合と比較することができれば、問題理解の糸口が掴めると考えられる。電子および核スピン状態の偏極した水素ビームは、六極磁子による磁場選別法により生成できることは知られており、表面反応スピン依存性観測の試みは、過去になされている。ただし、実験に必要なビームの偏極度分析が容易でない等の問題もあり、原子ビーム/表面反応実験で明瞭なスピン依存性を観測した報告は未だなされていない。

2. 研究の目的

本研究では、(1)スピン偏極 O₂ 分子ビームを用いた吸着スピン依存性の計測、(2)スピン偏極原子ビーム/表面反応計測装置の製作と反応スピン計測への応用を目的とした。

3. 研究の方法

(1)偏極 O₂ ビーム/表面反応実験

既存の単一スピン・回転状態選別 O₂ 分子ビーム/表面反応計測装置を用い、W(110)表面上の磁化した Fe 薄膜に対して O₂ 吸着実験を行った。

(2)原子/分子ビーム量子状態および表面反応分析装置の開発

状態選別原子ビーム生成部、分析室、ビームスピン偏極分析器から構成される装置を開発した。各部の詳細は以下の通りである。久保らが報告した 2.45GHz マイクロ波放電を用いた原子線源[Kubo et al., JJAP39.6101 (2000)]と同様なものを製作し、これを本実験の原子線源とした。マイクロ波放電電源には半導体式のものを使用した。出力マイクロ波の周波数分布がマグネトロン式のものに比べて狭く、かつ中心周波数を微調整できるため、原子線の強度が最適になるよう周波数を調整できる点で有利であった。本原子源により、原子状水素、酸素、窒素の生成を確認した。また、原子源と同一のフランジに三重項準安定 He ビーム源を設置し、微動機構により両者を切り替えられる構造を作製した。この機構により、スピン偏極ラジカルを吸着させた表面を、同一分析点にて、スピン偏極準安定脱励起分光(SPMDS)により評価することが可能である。

ビーム源下流に偏極用六極磁子、スピン反転器、ビーム変調用チョッパーを設置した。また、ビームのスピン偏極度は、スピンフリッパーと分析用六極磁子を用いて評価できることを見いだした[論文]。中性粒子ビームのスピン偏極度分析には、主に Stern-Gerlach(SG)分析が使用されてきたが、本開発の六極磁子法は SG 実験に比べて信号強度が桁違いに大きく、ビーム位置調整が遙かに容易であることがわかった。本手法を用い、準安定 He に関しては ~100%、原子状水素については、理論通りの 50%のスピン偏極度を確認した。

さらに、スピン反転器を高速で ON/OFF し、検出器信号の反転器制御信号からの時間遅延からビーム飛行時間を導出する方法を考案した。図 1 は、本手法を O₂ 分子の量子状態計測に応用した例である[論文]。スピン依存 O₂ 分子吸着実験に使用する単一スピン・回転状態[(J,M)=(2,2)]状態選別ビームの調製には、O₂ ビーム並進エネルギーを(2,2)状態の六極磁子通過エネルギーに合わせる必要がある。SG 分析を行いこの調整をこれまで行ってきたが、信号強度が小さくビーム位置調整が容易でない問題点があった。しかし、図 1 の結果は、六極磁子型検出器と飛行時間法の併用により同等の量子状態分析が可能であり、かつ大幅な信号増強を実現できる点を示している。

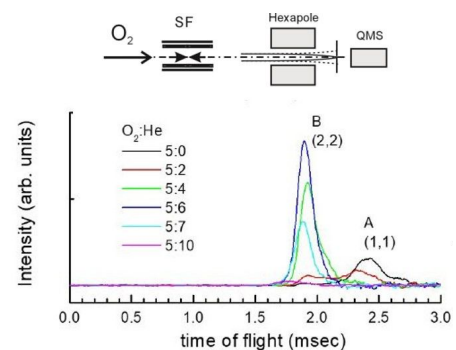


図 1. 六極磁子型検出器とスピン反転器を用いた状態選別 O₂ 分子ビームの量子状態分析。(2,2)状態のみがビームに寄与する実験条件を、本分析を基に決定できる様子を示す。

なお、分析室には SPMDS 測定用阻止電位検出器、パルス磁化コイルを設置し、残留ガス質量分析計によりラジカル誘起表面反応も観測可能である。併設した試料作製室において、試料清浄化、薄膜作製、LEED、AES 分析、原子状水素吸着等を行えるようにした。

4. 研究成果

Ni(111)表面への O_2 吸着に対して観測された吸着確率スピン配向依存性の支配因子を理解するため、表面電子スピン状態および酸化物磁性の異なる Fe 表面に対して同様な実験を行った。測定データの一例を図 2 に示す。 O_2 分子のスピン方向が、磁化した 10nm 厚の Fe(110)/W(110) 薄膜多数スピンに対して反平行の場合に吸着確率が高いことを示す。この傾向は Ni(111)表面への O_2 吸着の場合と同様である。横軸のビーム照射時間は表面での酸素被覆度を反映するが、 $t=0$ での初期吸着に加え、十分酸化が進行した表面($t>20$ sec.)での O_2 吸着にもスピン依存が観測され、その符号は Fe 清浄表面と同様であった。なお、Ni(111)表面では高被覆度でスピン依存は消滅する。この点については、Ni には強磁性酸化物が存在しないが、Fe にはフェリ磁性を示す Fe_3O_4 相が存在することと関連づけられる。

スピン反平行、平行の場合の吸着確率比 [$S_0(\text{anti-parallel})/S_0(\text{parallel})$] の分子運動エネルギー (E_0) 依存性を Ni(111), Fe(110) 表面に対して比較すると以下の特徴を示すことが分かった。(i) 吸着確率比は低運動エネルギーで高く、その絶対値は Ni(111), Fe(110) 表面で大きな差異はない。(ii) 吸着確率比は運動エネルギーとともに減少する。但し Ni(111) では殆どゼロになるまで減少するが、Fe 表面では高エネルギーでも残る。

上述(i)の傾向は、Ni(111), Fe(110) 表面フェルミ面スピン偏極度が各々40%、60%程度と大きく異なる点と関連づけられる。表面に飛来する O_2 分子-表面間電荷移動に参与するのは、最表面フェルミ面近傍の電子である。これらの電子状態は、 O_2 -表面間交換相互作用にも中心的役割を担う。電荷移動あるいは交換相互作用のいずれが O_2 吸着確率に強く寄与するか、現時点では不明であるが、最表面 Fermi 準位における電子スピン偏極度が Ni と Fe で近い値を持つことは、低エネルギーで両表面が類似の挙動を示す点は矛盾しない。上述(ii)の傾向については、Ni は E_F 近傍のみ強くスピン偏極している一方、Fe は結合エネルギーの大きい価電子もスピン偏極している点と関連があると予想される。

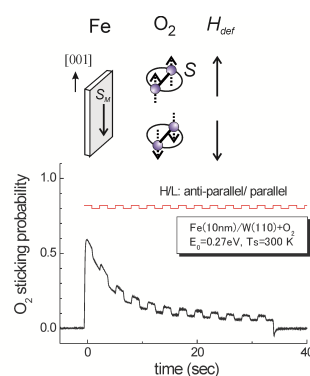


図 2. Fe(110)/W(110) 薄膜表面への初期酸素吸着確率の分子配向依存性。表面多数スピンに対する O_2 スピン配向を変化させながら測定した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

M. Kurahashi, Use of hexapole magnet and spin flipper combined with time-of-flight analysis to characterize state-selected paramagnetic atomic/molecular beams, Rev. Sci. Instrum., (印刷中) [査読有].

K. Cao, R. van Lent, A. W. Kleyn, M. Kurahashi, and L. B. F. Juurlink, Steps on Pt stereodynamically filter sticking of O_2 , Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 116,13682 (2019) [査読有].

M. Kurahashi and T. Kondo, Alignment -resolved O_2 scattering from highly oriented pyrolytic graphite and LiF(001) surfaces, Phys. Rev. B, 99 045439 (2019) [査読有].

H. Ueta and M. Kurahashi Steric effect in CO oxidation on Pt(111), J. Chem. Phys., 147, 194705 (2017) [査読有].

倉橋光紀、植田寛和、高エネルギー状態選別酸素分子ビームの開発と Pt(111) 表面への O_2 吸着への応用, J. Vac. Soc. Jpn(真空) 60, 307-312 (2017) [査読有]

H. Ueta and M. Kurahashi, Dynamics of O_2 Chemisorption on a Flat Platinum Surface Probed by an Alignment Controlled O_2 beam, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 4174-4177 (2017). [査読有]

倉橋光紀, 酸素分子のスピン・回転状態制御と表面反応計測への応用, 固体物理 52, 57-66 (2017). [査読有]

Mitsunori Kurahashi, Oxygen adsorption on surfaces studied by a spin- and alignment-controlled O_2 beam, Prog. Surf. Sci., 91, 29-55 (2016). [査読有]

〔学会発表〕(計 14 件)

倉橋光紀, 六極磁子による核スピン偏極オルト H₂ 分子ビームの生成, 日本物理学会 2019 年年次大会, 九州大学(福岡県福岡市) 2019/3/14-17

倉橋光紀, 配向制御した酸素分子ビームによる吸着・触媒酸化反応計測, 第 35 回 プラズマ・核融合学会年会, 大阪大学(大阪府吹田市), 2018/12/6. [依頼講演]

倉橋光紀, Pt(553), Pt(533)ステップ表面への O₂ 吸着立体効果, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場(兵庫県神戸市), 2018/11/21.

K. Cao, M. Kurahashi, Ludo F. Juurlink, Two-faced steps: how molecular alignment impacts O₂ sticking dynamics on nanostructured Pt, THE AVS 65th INTERNATIONAL SYMPOSIUM, Longbeach Convention Center (Longbeach, USA), 2018/11/21-26.

倉橋 光紀, 量子状態選別 O₂ 分子ビーム-XPS 複合装置の開発, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2018/9/18.

M. Kurahashi, Fully alignment specified O₂ scattering and adsorption at corrugated surfaces, Stereodynamics2018, 2018/9/6. [依頼講演]

倉橋 光紀, 山内 泰, Fe/W(110)表面への O₂ 吸着確率のスピン配向依存性, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学(千葉県野田市), 2018/3/22.

鈴木 雅彦, 石田 暢之, 倉橋 光紀, 山内 泰, 藤田 大介, 安江常夫, 越川孝範. Ni(110)上のグラフェンの LEEM 観察, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 早稲田大学(東京都新宿区) 2018/3/17-20.

植田寛和, 倉橋光紀, Pt(111)表面への O₂ 吸着: 状態選別 O₂ ビームによる解析, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市), 2017/ 3/14-17

植田寛和, 倉橋光紀, 高エネルギー状態選別 O₂ 分子線による白金表面上での 酸素分子吸着反応過程の解析, 第 36 回表面科学学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2016/11/29- 12/01.

倉橋光紀, 量子状態選別 O₂ ビームによる酸素吸着 スピン・立体効果の解析, マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 165 回研究会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2016/ 9/01-02. [依頼講演]

植田寛和, 倉橋光紀, 白金表面上における CO 酸化反応の立体効果, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学(宮城県仙台市), 2016/ 3/19-22.

倉橋光紀, 近藤剛弘, LiF 表面における O₂ レインボー散乱の分子配列依存性, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学(宮城県仙台市), 2016/ 3/19-22.

M. Kurahashi, H. Ueta, Alignment resolved O₂ chemisorption and CO oxidation on Pt(111), Stereodynamics2016, National Taiwan university(Taipei, 台湾), 2016/ 11/06-11.

〔図書〕(計 1 件)

倉橋光紀 他, エヌ・ティー・エス出版、最新 実用真空技術総覧、740-744, 2019

〔産業財産権〕

取得状況(計 1 件)

1. 名称: オゾンビーム発生装置

発明者: 山内泰, プラットアンドリュウ、倉橋光紀

権利者: 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

種類: 特許

登録番号: 6061240

取得年月日: 2016 年 12 月 22 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

https://samurai.nims.go.jp/profiles/kurahashi_mitsunori

6 . 研究組織

(1)研究協力者

植田 寛和 (UETA HIROKAZU)

立教大学理学部

助教

研究者番号: 20705248