

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390075

研究課題名(和文) スピン偏極水素原子ビームによる表面磁気秩序の解明

研究課題名(英文) Elucidation of surface magnetic ordering by a spin-polarized atomic hydrogen beam

研究代表者

小倉 正平 (Ogura, Shohei)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10396905

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではスピン偏極水素原子ビームを利用してAg(111)上の物理吸着酸素分子層の表面磁気秩序を明らかにすることを目的とした。水素分子ビームの高強度化、磁石や質量分析器の位置制御機構の作成、多光子共鳴イオン化法による水素分子ビームの速度測定、水素分子ビームの散乱角度分解測定などを行った。水素原子ビームの強度が低く、目的としていた表面磁気秩序の解明までには至らなかったが、個々の部分については本研究により完成したので今後水素原子ビームの高強度化ができれば上記の目的を達成できると考える。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we investigated the surface magnetic ordering of a molecular oxygen layer adsorbed on Ag(111) by using a spin-polarized atomic hydrogen beam. We optimized the flux of the molecular hydrogen beam and created positioning devices of the magnets and mass spectrometer. We also measured the velocity of the molecular hydrogen beam and angular distributions of the scattered molecular hydrogen beam from surfaces by resonance-enhanced multi-photon ionization. Although we could not measure the surface magnetic ordering due to a lower flux of the atomic hydrogen beam, the development of the necessary parts was accomplished and we think that the surface magnetic ordering can be investigated if the flux of the atomic hydrogen beam is increased further.

研究分野：表面界面物性

キーワード：水素 スピン偏極 磁性 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

酸素分子はスピン1を持つ磁性分子である。金属表面では吸着とともに金属電子との混成により通常スピンは消失する。しかし最近我々は水素分子のオルト・パラ転換研究を通じて、酸素分子は低温でスピンを保持したまま Ag(111)表面に物理吸着することを見出した。低速電子線回折により Ag(111)表面に物理吸着した酸素分子の吸着構造が測定され、被覆率によって図1のような2種類の吸着構造を示すことが報告された。低被覆率では分子軸を表面平行にしてスピンは反強磁性的に配列し、高被覆率では分子軸を垂直にしてスピンは 120° 構造を取るというものである。一方、理論計算によると被覆率によっては強磁性的な振る舞いをするのが予測されており、また極低温では近藤効果によりスピンが消失する可能性も示唆されている。しかし現在のところ表面磁性を調べるプローブがなく、酸素分子の表面磁気秩序については未解明となっている。我々はこれまで六極磁石を用いたスピン偏極水素原子ビームの開発を行っており、マイクロ波放電により水素分子を解離させ、水素分子の解離率、ビームの強度と放出角度分布などを測定してきた。電子スピン偏極した水素原子ビームを表面に入射し、散乱後のスピン偏極率の変化を測定すれば、その緩和時間から表面磁気秩序を解明できると考えられる。

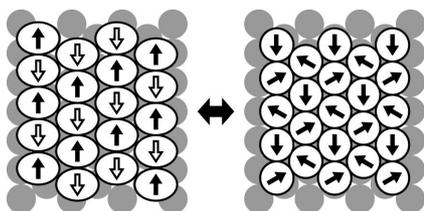


図1. Ag(111)表面の酸素分子の吸着構造。

2. 研究の目的

本研究ではスピン偏極水素原子ビームを利用して Ag(111)上の物理吸着酸素分子層の表面磁気秩序を明らかにすることを目的とする。本研究では現有のスピン偏極水素原子ビームにスピン選別のためのシュテルン・ゲルラッハ(SG)磁石を作成して組み合わせ、可動の四重極質量分析器(QMS)によりスピン偏極率の測定を行う。またスキマーとビームストッパーを追加してビームの最適化を行う。さらに現有の超高真空装置と組み合わせ、Ag(111)表面に物理吸着した酸素分子層にスピン偏極水素原子ビームを入射し、散乱後のスピン偏極率の変化を SG 磁石と QMS により測定する。また現有の外部磁場印加装置を用いて、入射水素原子ビームのスピンの試料表面に対する方向を制御してスピン偏極率の変化を測定することにより、酸素分子のスピンの方向を解明する。得られた実験結果をもとに解析を行い、表面磁気秩序の解明を行う。Ag(111)表面の物理吸着酸素分子層の表面磁

気秩序の解明ができれば、この系にとどまらず広く表面磁性のプローブとしての応用が期待できる。

3. 研究の方法

(1) SG 磁石の作成

現有のスピン偏極水素原子ビーム源にスピン偏極率の測定を行うために SG 磁石を作成して組み合わせる。図2に実験装置の概略図を示す。2.45 GHz のマイクロ波放電により生成した水素原子を石英管を通して真空槽に導入し、その水素原子ビームを六極磁石によりスピン偏極させる。六極磁石は中心からの距離の2乗に磁束密度が比例する磁石で、この内部を通ると負の磁気モーメントを持った水素原子は収束され、正の磁気モーメントを持った水素原子は発散する。十分強い磁場中では水素原子の磁気モーメントの値は $\pm \mu_B$ (ボーア磁子) となり、これにより $-\mu_B$ を持った電子スピン偏極水素原子ビームが得られる。スピン偏極率は SG 磁石によりスピンを分離し、可動の QMS を用いて各成分の流量を測定することにより求める。散乱実験ではスピン偏極水素原子ビームの収束位置に試料を置き、散乱してくるビームの各スピン成分を SG 磁石により分離し QMS で測定することによりスピン偏極率を求める。六極磁石は磁極長 60 mm 磁極先端磁束密度 0.65 T, ポア径 5 mm で、SG 磁石は磁極長 80 mm, 磁極先端磁束密度 0.7 T, 磁極間距離 5.8 mm である。水素原子ビームの速度分布を考慮すると QMS 位置でのスピン偏極率は約 95%, ビームの分離は約 8 mm と計算され、収束効果によりビーム強度が大きくなるのでアパチャーを取り付けた QMS で十分スピン偏極率が測定可能である。SG 磁石は超高真空中での使用のためにベーキング可能な永久磁石で作製し、磁石の固定には接着剤は使用せず、ガス発生を抑えるために磁石を Ni メッキする。軸あわせの精度がビーム強度を左右するので、六極磁石と SG 磁石の位置調整機構を作成する。また測定感度を上げるため、スキマーを追加しビームの高強度化を行う。

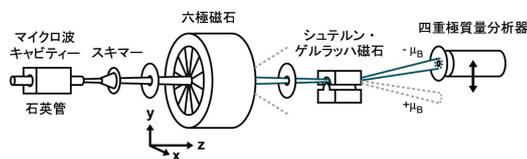


図2. スピン偏極水素原子ビームの概略図。

(2) スピン偏極率の測定

SG 磁石を図2のように配置し、可動式の QMS により分離されたビームの強度を測定し、スピン偏極率を求める。また六極磁石の直後に $+\mu_B$ 成分のビームを除去するビームストッパーを置き、スピン偏極率とビーム強度の変化を測定する。計算結果との比較をしながら、ビームの最適化を行う。

(3) 散乱によるスピン偏極率変化の測定

現有の超高真空槽とスピン偏極水素原子ビームを組み合わせ、Ag(111)表面に物理吸着した酸素分子層で散乱した水素原子のスピン偏極率変化の測定を行う。ビームの収束位置に準備したAg(111)表面上の物理吸着酸素分子層にスピン偏極水素原子ビームを照射し、散乱後のスピン偏極率の変化を測定する。表面の磁場が均一な場合ではスピン反転は起こらず、不均一な磁場があればスピン反転が起こると考えられる。酸素分子のスピンの向きは吸着量が低い場合は表面垂直で、吸着量が高い場合は表面平行になることが予測されており、水素原子の表面に対するスピンの向きによりスピン偏極率の変化に違いがあると考えられるので、試料まわりに外部磁場を印加することにより水素原子のスピンの向きを制御し、その違いを調べる。また基板温度や吸着量により酸素分子の吸着構造が変わるので、それらを変化させた測定も行う。水素原子ビームの強度が低く散乱後のスピン偏極率の測定が困難な場合は、表面における水素分子生成率をQMSによって測定することによりスピン反転時間を求めることも試みる。

(4) 表面磁気秩序の解明

得られた実験結果をもとに磁気双極子相互作用を考慮したスピン反転のモデルを構築し、Ag(111)表面上の物理吸着酸素分子層の磁気秩序を明らかにする。

4. 研究成果

(1) SG磁石の作成とビーム強度の最適化

スピン偏極水素ビームを散乱実験のための超高真空槽と組み合わせ、スピン偏極水素原子ビームの高強度化と、SG磁石とQMSの位置制御機構の作成を行った。スキマーを作成しビームノズルの直後に設置し、超高真空槽においてQMSによりビーム強度を測定し、スキマーとビームノズルとの距離を変化させてビーム強度の最適化を行った。QMSの信号強度と試料位置に設置したビームストッパーの有無による圧力変化からビーム強度を見積もり、スキマーの導入により試料位置でのビーム強度が単位時間あたり 10^{13} cm^{-2} から 10^{14} cm^{-2} へと約10倍増加することがわかった。さらに超高真空槽のビーム照射時のバックグラウンド圧力もよくなり、信号雑音比が向上しより感度の高い測定ができる状態となった。さらにSG磁石については4軸、QMSについては2軸の位置制御機構を作成し、スピン偏極率の測定が可能な状態となった。一方、スキマーの導入によりスピン偏極のための六極磁石とSG磁石の設置位置の変更が必要となったため、真空系の再設計を行った。

(2) 水素分子ビームの速度測定

ビームの高強度化のために導入したスキマーにより水素ビームの速度が変化し、六極

磁石とSG磁石の位置変更が必要になる可能性があるため、多光子共鳴イオン化法により水素ビームの速度測定を行った。水素ビーム下流にレーザー用の窓を設置し、水素分子ビームに対して対向する方向からレーザーを照射し、レーザーの波長に対するイオン化強度スペクトルを測定したところ、図3に示すように真空槽全体に水素分子を満たした場合に比べてドップラー効果によりピーク位置の波長が約0.0012 nmシフトした。このシフト量から水素ビームの速度を約 1800 m s^{-1} と見積もった。

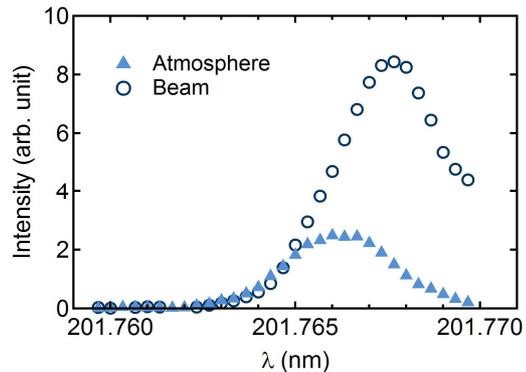


図3. 多光子共鳴イオン化法による水素分子ビームの速度測定。

(3) 散乱角度分布の測定

散乱実験に必要な試料ホルダーや角度分解のためのアパチャーなどの真空部品を作成し、水素分子ビームで散乱角度分布の測定を行った。清浄な $\text{TiO}_2(110)$ 表面に水素分子ビームを入射し、試料のビームに対する角度を変えながら散乱してくる水素分子ビームの強度を多光子共鳴イオン化法により測定した。図4に示すように鏡面反射の角度である 45° にピークを持つ散乱角度分布が得られ、水素分子ビームによる散乱角度分布が測定できることが確認できた。

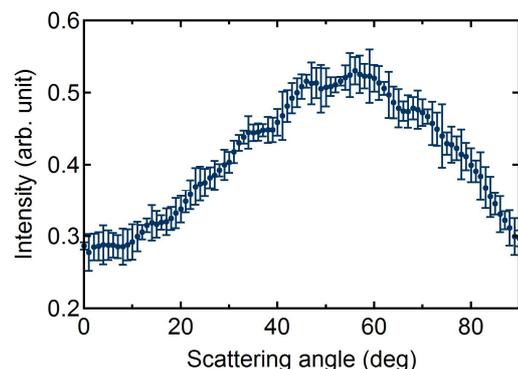


図4. $\text{TiO}_2(110)$ 表面における水素分子ビームの散乱角度分布。

(4) 水素原子ビームの強度測定

ビーム高強度化のためのスキマーの導入に伴いこれまでとは形状の異なる石英管を作成したため、水素分子の解離率がこれまで

の値より減少した。そのため水素原子を効率よく測定できるクロスビームイオン源の四重極質量分析器(QMS)を導入し、水素分子・原子ビームの強度の見積もりを行った。図5に示すように水素分子ビーム入射時のQMSの信号と、真空槽中に水素分子を満たした場合のQMSの信号の差からビームのみの強度を調べ、水素分子の石英管入口の圧力に比例して単位時間あたり10の12~14乗個の水素分子入射数と見積もった。さらにマイクロ波の有無による質量数2のQMS信号の差から水素分子の解離率を0.13と見積もった。水素原子ビームの速度を測定するためのレーザーや光学系を準備したが、水素原子ビームの強度が低く、測定までには至らなかった。石英管の形状や冷却法が変わったため、マイクロ波の放電により石英管が高温となり、再結合率が上がったのが原因だと考えられる。

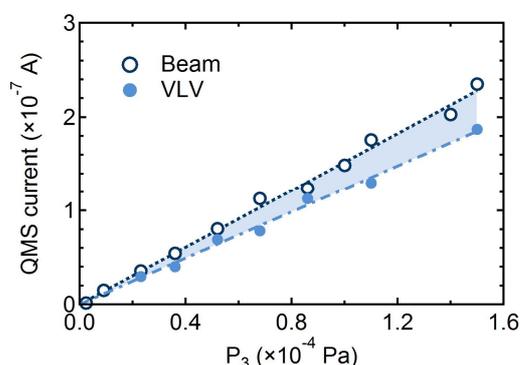


図5. QMS位置の圧力 P_3 に対するビーム入射時(Beam)と H_2 雰囲気中(VLV)でのQMS信号強度。

研究期間全体としては水素分子ビームの高強度化、磁石やQMSの位置制御機構の作成、多光子共鳴イオン化法による水素分子ビームの速度測定、水素ビームの散乱角度分解測定などを行った。しかし水素原子ビームの高強度化がうまくいかず、目的としていたAg(111)上の物理吸着酸素分子層の表面磁気秩序の解明までには至らなかった。個々の部分については本研究によりほぼ完成したので今後水素原子ビームの高強度化ができれば本来の目的を達成できると考える。

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9件)

G. S. Grigorkina, I. V. Tvauri, A. G. Kaloeva, O. G. Burdzieva, D. Sekiba, S. Ogura, K. Fukutani, T. T. Magkoev, Reduction of nitric oxide with carbon monoxide on the Al-Mo(110) surface alloy, Solid State Communications, 査読有, 233, 11-14, 2016, DOI: 10.1016/j.ssc.2016.02.010

S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani,

Complete H-D exchange of butene via D absorbed in a Pd-Au alloy, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 119, 23973-23977, 2015 DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07216

T. Suzuki, J. Konishi, K. Yamamoto, S. Ogura, K. Fukutani, IR practical extinction coefficients of water in alkali lime silicate glasses determined by nuclear reaction analysis, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, 98, 1794-1798, 2015 DOI: 10.1111/jace.13568

K. Fukada, M. Matsumoto, K. Takeyasu, S. Ogura, K. Fukutani, Effects of hydrogen on the localized electronic states and electronic conductivity of rutile $TiO_2(110)$, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 84, 064716, 2015 DOI: 10.7566/JPSJ.84.064716

鈴木俊夫, 小西順子, 山本清, 小倉正平, 福谷克之, ガラス中水分定量のための核反応分析, 分析化学, 査読有, 63, 831-836, 2014 DOI: 10.2116/bunsekikagaku.63.831

K. Takeyasu, K. Fukada, S. Ogura, M. Matsumoto, K. Fukutani, Two charged states of hydrogen on $SrTiO_3(001)$ surface, Journal of Chemical Physics, 査読有, 140, 084703, 2014 DOI: 10.1063/1.4866645

K. Takeyasu, K. Fukada, S. Ogura, M. Matsumoto, K. Fukutani, Electronic structure of the $SrTiO_3(001)$ surfaces: effects of the oxygen vacancy and hydrogen adsorption, Applied Science and Convergence Technology, 査読有, 23, 201-210, 2014 DOI: 10.5757/ASCT.2014.23.5.201

T. Suzuki, J. Konishi, K. Yamamoto, S. Ogura, K. Fukutani, Practical IR extinction coefficients of water in soda lime aluminosilicate glasses determined by nuclear reaction analysis, Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, 382, 66-69, 2013 DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2013.10.011

S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani, Near-surface accumulation of hydrogen and CO blocking effects on a Pd-Au alloy, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 117, 9366-9371, 2013 DOI: 10.1021/jp402317h

〔学会発表〕(計 13 件)

小倉正平, 福谷克之, Pd₇₀Au₃₀(110)の水素放出に対する CO キャップ効果の TDS シミュレーション, 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 年 3 月 21 日

小倉正平, Markus Wilde, 福谷克之, 共鳴核反応法による水素の時空間分解測定, 第 18 回 AMS シンポジウム, 東京大学(東京都文京区), 2016 年 3 月 4 日

小倉正平, 岡田美智雄, 福谷克之, Dynamic CO cap effects on hydrogen transport across the Pd₇₀Au₃₀(110) surface, 表面・界面スペクトロスコープ-2015, 国立女性教育会館(埼玉県比企郡), 2015 年 11 月 27 日

小倉正平, 岡田美智雄, 福谷克之, Pd₇₀Au₃₀(110)表面での水素吸放出に対する動的分子キャップ効果, 日本物理学会秋季大会, 関西大学(大阪府吹田市), 2015 年 9 月 16 日

小倉正平, 岡田美智雄, 福谷克之, Pd₇₀Au₃₀(110)表面における NO の吸着構造, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学(東京都新宿区), 2015 年 3 月 21 日

S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani, Elucidation of CO blocking effect on a Pd-Au alloy, 7th International Symposium on Surface Science, Japan (Shimane), 4 November 2014

小倉正平, AuPd 合金表面での水素吸収と分子キャップ効果, 同位体置換反応(招待講演), 第 12 回水素量子アトムクス研究会, 東北大学(宮城県仙台市), 2014 年 10 月 24 日

小倉正平, 岡田美智雄, 福谷克之, Pd₇₀Au₃₀(110)表面における CO キャップ構造の解明, 日本物理学会秋季大会, 中部大学(愛知県春日井市), 2014 年 9 月 8 日

小倉正平, 岡田美智雄, 福谷克之, PdAu 合金表面の水素吸放出における CO キャップ効果の解明, 真空・表面学術合同講演会, つくば国際会議場(茨城県つくば市), 2013 年 11 月 27 日

小倉正平, 岡田美智雄, I. Pletikosić, P. Pervan, M. Milun, 福谷克之, Pd₇₀Au₃₀(110)表面の電子状態, 日本物理学会秋季大会, 徳島大学(徳島県徳島市), 2013 年 9 月 26 日

S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani, Hydrogen in a Pd-Au alloy: CO blocking effects and H-D exchange reaction, 1st

Hayashi Conference, Japan (Hayama), 17 July 2013

小倉正平, 表面科学におけるガス放出測定(招待講演), 日本真空学会 7 月研究例会, 機械振興会館(東京都港区), 2013 年 7 月 3 日

S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani, Subsurface accumulation of hydrogen and CO blocking effects on a Pd-Au alloy (招待講演), 9th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, Spain (Madrid), 25 June 2013

〔その他〕

ホームページ等

<http://oflab.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小倉 正平 (OGURA SHOHEI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号: 10396905

(2) 連携研究者

福谷 克之 (FUKUTANI KATSUYUKI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 10228900