

氏 名 馬 暁東

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1026 号

学位授与の日付 平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Magnetism of chemically modified ultrathin metal films
and nanorods studied by magneto-optical methods

論文審査委員 主 査 教授 松本 吉恭
教授 横山 利彦
助教授 木村 真一
助教授 見附 孝一郎
主席研究員 木下 豊彦 ((財)高輝度光科学
学研究センター)

Magnetism of low-dimensional nanoscale materials is one of the most attractive current issues because of technological requirements for higher density recording media and nano-spintronics as well as a fundamental interest in the particle size effect on the magnetic properties. As the dimensionality and size of a physical system is reduced, magnetic ordering tends to become more complicated as the fluctuations become relatively more pronounced. For instance, a magnetic nanorod array with the diameter of 30nm buried in a self-organized porous alumina nanohole template shows an easy axis along the rod, indicating the shape anisotropy is dominating. However, the study of atomic Co chains on Pt(997) revealed perpendicular magnetization with respect to the chain axis. This shows that the spin-orbit interaction rather than shape anisotropy has become dominating for magnetic anisotropy when the size is ultimately reduced. On the other hand, the critical behavior in low dimensional materials represents another fascinating topic. The value of the critical exponent β of one-layer ribbons on stepped W(110) has been reported to be close to the two-dimensional Ising model while quite less than that of the three-dimensional one. However, so far there is no report concerning magnetic anisotropy and critical behaviors of one-dimensional nanostructure within several atoms width and several atoms height. This is mainly because the magnetic layers in these previous studies grow on step edges of the substrate surfaces in a layer-by-layer fashion and the one-layer ribbon structure is eventually merged before the second or higher layer grows.

In this thesis, He has succeeded in the investigation of the critical behavior and magnetic anisotropy of Co nanorods within several atoms range by cooperating with a STM group at University of Missouri, Kansas city. The novel results from this research is expected to fill the gap between magnetic properties of atomic-chain and large scale nanorods(>20nm). The Co nanorods with 1.5nm width and several atoms height is prepared on a N terminated Cu(110) surface. The nanorods extend along the [1 -1 0] direction and are well isolated from each other up to nominal as much as 2 ML (monolayer) Co coverage with six times intervals along the [001] direction. The magnetization curves recorded by the magneto-optical Kerr effect (MOKE) clarify that the magnetic easy axis is perpendicular to the rod axis within the substrate plane, implying that the magnetic anisotropy is not dominated by the shape anisotropy. The x-ray magnetic circular dichroism measurement presents a significant enhancement of the orbital magnetic moment along the easy axis compared to the hard axes, confirming that the spin-orbit interaction determines the easy axis. The critical behaviors of the Co nanorods show that the critical exponent β is much larger than the value expected from the two-dimensional Ising model. By performing the Monte-Carlo simulations based on single domain model and multiple spin segment model, the staggered suppression of the magnetization around the critical temperature is undoubtedly ascribed to the finite length of the Co nanorods.

Meanwhile, the chemisorption effect on the magnetic anisotropy of Fe ultrathin film on Ag(001) surface is also studied systemically in this thesis. It is well known that the variation in surroundings such as chemical adsorption can have a significant effect on the morphology in thin film, which accordingly alters the magnetic anisotropies, resulting in the spin reorientation toward the easy axis of the magnetization. Previous studies revealed a destabilization of perpendicular magnetization due to the oxygen adsorption but failed to provide a sound proof of the origin of this spin reorientation. The answer to this problem has been wrapped in mystery since then. It is therefore the purpose of this work to tackle this subject and probe what is decisive

factor responsible for the observed destabilization of perpendicular magnetization after oxygen adsorption. He has performed a systematic investigation on the effect from surface chemisorption. By way of comparisons, three different gases were adsorbed on the Fe thin film at the temperature 100 K. It is found by the MOKE that adsorption of O₂ and NO induces the shift of the critical thickness for the transitions to a thinner side, together with the suppression of the remanent magnetization and the coercive field of the Fe film. This implies destabilization of the perpendicular magnetic anisotropy. On the other hand, H₂ adsorption is found not to change the magnetic anisotropy, though the enhancement of the coercive field is observed. The XMCD reveals that although both the spin and orbital magnetic moments along the surface normal are noticeably reduced upon O₂ and NO adsorption, the reduction of the orbital magnetic moments are more significant. This indicates that the destabilization of the perpendicular magnetic anisotropy upon chemisorption of O₂ and NO originates from the change of the spin-orbit interaction at the surface.

The last part of this thesis contains the determination of local structure and electronic state of a novel molecular photomagnets of Cu-Mo cyanides. This photomagnet is unique for many reasons. The photoinduced phase is essentially different in this sample because there is no high temperature phase in this sample while it usually can be found in all the other photomagnet cyanides. Moreover, these compounds, which show ferromagnetism, consist only of magnetic ions of Cu and Mo, which seldom exhibit ordered magnetism. No typical magnetic ions such as Mn, Fe, Co, or Ni are present. In addition, the change of local structures around Cu in a redox cycle is an important issue in catalysis and biology. The results from this study are expected to provide a deep insight into these regards. A direct evidence for the reduction of divalent Cu to monovalent is detected by Cu *K*-edge x-ray-absorption near-edge structure. The extended x-ray-absorption fine-structure confirms that the interatomic distances around Cu and Mo in the photoinduced phase are almost identical to those of the initial low temperature phase. The higher-nearest neighbor coordination numbers, however, are apparently reduced. He has interpreted this as the result of the bending of the Mo-CN bond due to the tetrahedral distortion around the monovalent Cu(I) site.

論文の審査結果の要旨

本論文は、レーザーを用いた磁気光学 Kerr 効果とシンクロトロン放射光を用いた X 線磁気円二色性などにより、分光学的に磁性薄膜の特性を評価したもので、英文で書かれている。構成として、まず第 1 章で低次元磁性体の磁気特性と本研究の目的についての序論、第 2 章で実験手法の詳細(磁気光学 Kerr 効果、X 線磁気円二色性、X 線吸収分光)に関する一般説明を述べている。続いて、第 3 章で、Cu(110) 表面を(2x3)周期の N 吸着で修飾した表面上に作成された Co ナノロッドの磁気特性に関して、序論、実験、結果、解釈が記述され、第 4 章では、Ag(001)上の Fe 薄膜における化学吸着により誘起されたスピン再配列転移に関する序論、実験、結果、解釈が述べられている。第 5 章は内容がやや異なり、光磁性体 Cu-Mo シアン化物薄膜の局所構造解析に関して、序論、実験、結果、解釈が示されている。最後に第 6 章で本論文の結論と今後の見通し等が語られている。

最も重要な章は第 3 章であり、ここでは Co ナノロッドの磁気特性が述べられている。これまで一原子鎖、一原子層帯や数 10nm の太さのロッドに関する磁気特性は報告があるものの、1nm レベルのワイヤ磁性に関しては報告がなかった。Cu(110)表面を(2x3)周期の N 吸着で修飾した表面上に Co ナノロッドが自己組織的に形成されるという論文が出されたのを受けて、この試料の磁性を調べたのが本研究である。ロッド磁性体は一般に形状異方性から鎖方向に磁化されると予想できるが、このナノロッドの磁気光学 Kerr 効果測定から、磁化容易軸は鎖に垂直方向(表面平行)であることがわかった。また、X 線磁気円二色性測定から、容易軸方向の軌道磁気モーメントが他の方向より顕著に大きいことを見出し、異方的なスピン-軌道相互作用が、形状異方性に打ち勝って鎖垂直方向を容易軸としていることを明らかにした。さらに、磁化の温度変化を測定し、ロッドの Curie 点を観測し、さらに転移がなだらかで、臨界指数 β (磁化は $(T_c - T)^\beta$ に比例する)が非常に大きいことを見出した。このなだらかな転移がロッドの有限の長さ由来だと考え、有限長のロッドに対する簡単なモンテカルロシミュレーションを行い、確かに転移が無限長ロッドに比べてなだらかなことを確認した。報告のないナノロッドの磁気的性質として意義のある結果を与えたと判断した。この研究成果は投稿中である。

第 4 章では、O, NO, H が Fe/Ag(001)薄膜に吸着した場合に生じるスピン再配列転移を議論している。垂直磁化を呈する Fe/Ag(001)に O が吸着すると面内磁化に転移することが知られていたが、本研究では、まずこれを再確認した後、NO 吸着でも同様の現象を見出した。一方、H 吸着では変化がないことがわかった。この理由を X 線磁気円二色性で検討し、O, NO 吸着により垂直方向の軌道磁気モーメントが極端に減少していることを示した。またさらにこの原因として、O や NO が表面第 1 層にかなり埋まって吸着し、表面平行方向の結合が生じるために垂直方向の軌道磁気モーメントがクエンチされやすいというモデルを提唱した。Ni/Cu(001)や Co/Pd(111)では CO や NO 吸着により垂直磁化が安定になるのに対し、今回の Fe/Ag(001)では吸着により垂直磁化が不安定化するという点が興味深い。この研究は既に Surf. Sci.誌に掲載されている。

第 5 章は光誘起磁性体 Cu-Mo シアン化物薄膜の基底状態と光誘起磁化状態の局所構造を X 線吸収分光により決定したものである。光誘起により Cu(II)が Cu(I)に還元され構造変化したことを見出している。この研究は既に Phys. Rev. B 誌に掲載されている。

第 4, 5 章の結果は上述の 2 専門誌に公表され、残りの第 3 章は投稿中である。いくつかの実験上の困難を克服した点も評価の対象となり、本審査委員会は全員一致で馬曉東氏の提出論文が学位に相応しいものと判定した。