



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	STM/STS and SP-STs study of surface structural and electronic properties of Fe ₃ O ₄ (001) thin films [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	池内, 昭朗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11752号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58793
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Akira_Ikeuchi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 池内 昭朗

学 位 論 文 題 名

STM/STS and SP-STs study of surface structural and electronic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ thin films
(走査トンネル顕微鏡法およびスピン偏極走査トンネル顕微鏡法によるマグネタイト薄膜表面の原子構造と電子状態に関する研究)

マグネタイト (Fe_3O_4) は地球上に豊富に存在する資源であり、古来より永久磁石の材料として知られてきた。また、マグネタイトは、触媒や磁気記録媒体など多岐にわたる用途に利用されており、近年では、二次電池の正極材やドラッグ・デリバリー・システムへの応用など、工学・化学・医学に渡る広い分野で注目を集めている材料である。

マグネタイトは、キュリー温度が 865 K と室温より高く、第一原理バンド計算によれば、フェルミ準位近傍での電子状態密度には一方のスピン状態しか存在しないハーフメタルであると予測されている。また、120 K 付近で Verwey 転移と呼ばれる金属-絶縁体転移を示すことが報告されている。特に、予想されるハーフメタル特性により、スピントランジスタや磁気トンネル接合素子などで必要とされている高いスピン偏極度の電子状態を必要とする電極材料への応用が期待されている。特に、バンド構造からスピンフィルタ効果を持つと知られている MgO はマグネタイトとの格子不整合が 0.3% と小さいことから、マグネタイトを電極に用い MgO をバリア層として利用すると、磁気抵抗比が大きな磁気トンネル接合素子が作れる可能性がある。しかしながら、これまでに試作された素子では期待された磁気抵抗比は得られていない。

MgO(001) 基板にマグネタイト薄膜をエピタキシャル成長した場合、MgO との結晶対称性の違いによりマグネタイト薄膜内部に高密度の逆位相境界 (Antiphase domain boundary: APB) と呼ばれる積層欠陥が導入され、APB によって区切られる一辺が数十 nm から百 nm 程度の逆位相領域 (Antiphase domain: APD) が形成されることが透過電子顕微鏡法により明らかにされている。また、APB をまたぐ領域間での磁気結合が一様ではないため、APD と同程度の大きさの磁区が形成されることがローレンツ顕微鏡法により明らかにされている。マグネタイト薄膜を使用したデバイスが低い磁気抵抗比を示す原因はこの APB にあると考えられている。このように、APB はマグネタイト薄膜の電気特性や磁気特性を考察する上で重要であり、APB の分布や APB 近傍での磁気結合がこれらの特性に影響を与えと考えられる。しかしながら、APB 近傍の原子構造や APB が薄膜に与える局所的な電氣的・磁氣的影響は明らかにされていない。さらに、APB の構造のみならず、マグネタイト薄膜表面の原子構造や電子状態も多くのモデルが提唱されているが依然議論が続いている。

本研究では、原子スケールかつ実空間イメージとして試料表面の原子構造・電子状態を可視化できる走査トンネル顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy: STM/STS) を用いて、マグネタイト薄膜表面の原子構造と電子状態を調べ、さらに APB 近傍の原子構造と APB 近傍については詳細に調べた。また、STM の応用技術の一つであり、表面の電子状態密度のスピン度を可視化できるスピン偏極走査トンネル分光法 (Spin-polarized STS: SP-STs) による測定をおこない、APB 近傍のスピン状態の評価を試みた。STM/STS 測定をおこなった結果より、マグネタイト薄膜表面の原子構造ならびに APB 近傍の詳細な原子構造を明らかにした。また、非磁性探針を用いた STS 測定によ

り、マグネタイト表面の電子状態は複数の状態をとること、特に、積層欠陥の導入によってチャージオーダーリングした電子状態が誘起されることを明らかにした。この薄膜表面の電子状態については XPS 測定結果や DFT 計算による研究により予測はされてきたが、本研究はこれを STM/STS を用いた表面電子状態密度分布の原子スケール測定により局所的な電子状態について実験的に明らかにしたものである。

以下に、本論文の各章の概要を述べる。

序論では研究背景を述べ、表面評価装置として使用した STM/STS および SP-STS の動作原理と測定手法について述べた。

第一部では、SP-STS 測定をおこなうために必要なスピン偏極探針の作製方法とその評価方法について論述した。既報告にあるスピン偏極探針の作製方法を総括したのち、W 探針に強磁性薄膜をコーティングする本研究で採用した手法の詳細について述べた。次に、作製したスピン偏極探針を評価するための標準試料として本研究で利用した Cr(001) 単結晶表面のスピン電子状態について論述した。ここでは、Cr(001) 単結晶表面における SP-STS 測定から得られた磁気ドメイン像とスピン偏極率について考察している。作製した探針はスピン偏極探針として十分使用可能なスピン偏極率を有しており、Cr(001) 単結晶の表面クリーニング法も確立し、SP-STS に向けた探針と標準試料の作製法を確立した。

第二部では、マグネタイト薄膜表面に見られる APB 近傍の原子構造について論述した。はじめにマグネタイトの原子構造、マグネタイト薄膜に導入される APB の研究状況について総括した。また、APB が薄膜に導入された場合に APB 近傍に導入される磁気結合の種類について述べた。次に、本研究におけるマグネタイト薄膜の製膜方法について述べ、STM 測定によって得られた実験結果から APB 近傍の原子構造と磁気結合について考察した。STM により観察された APB は、それぞれの APB の構造的特徴や Fe 原子の周期性などを基に in-plane 型:1/4[110] shift, 1/2[100] shift と out-of-plane 型:1/4[101] shift とに分類し、それぞれの薄膜表面での発現割合を調べた。その結果、out-of-plane 型:1/4[101] shift の APB が全 APB の約 60% を占めることを明らかにした。また、高倍率の STM 測定の結果から out-of-plane 型の APB 近傍の磁気結合について考察し、APB 近傍には Fe-O-Fe による反強磁性的な磁気結合が導入されることを明らかにした。

第三部では、マグネタイト薄膜表面の原子構造と電子状態について論述した。これまでのマグネタイト表面原子構造と表面電子状態の研究状況を総括し、つぎに本研究で得られた STM/STS 測定の実験結果から、マグネタイト薄膜の表面は複数の電子状態をとること、APB の導入によってチャージオーダーリングした電子状態が誘起される現象について考察した。STS 測定により、最表面の B 面に存在する Fe は 3 価に、最表面から一層下の B 面に存在する Fe は 2 価と 3 価にチャージオーダーリングしていることを明らかにした。また、APB に導入により、チャージオーダーリングした電子状態が消失した電子状態をもつ APD が現れることを明らかにした。

結語では以上の結果についてまとめ、本研究から得られた知見をもとに、今後の展望について述べた。