



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 池内 昭朗

審査担当者 主 査 教 授 末岡 和久
副 査 特任教授 山本 真史
副 査 教 授 村山 明宏
副 査 准教授 古賀 貴亮

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) は強磁性材料として電子デバイスや磁気記録デバイス等に用いられているほか、触媒やドラックデリバリーシステム等にも広く用いられ、工学・化学・医学といった広範囲の分野に活用されている材料である。また、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。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。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。

$\text{MgO}(001)$ 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示されており、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られられる。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モデルが提唱されているが依然議論が続いている。

本論文では、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について研究がなされており、特に APB 近傍の原子構造と APB 近傍については詳細に調べられている。また、STM の応用技術の一つであり、表面の電子状

態密度のスピンド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) による測定が試みられ、APB 近傍のスピン状態についての研究成果について述べられている。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が明らかにされている。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と言える。

序論では研究背景、ならびに、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が述べられている。

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され、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られている。更に、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議論され、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といえる。

第二部では、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 測定および SP-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の考察がなされている。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につて述べ、その結果、out-of-plane 型:1/4[101] shift の APB が全 APB の約 60% を占めることが明らかにされている。また SP-STM 測定については、APB で分かれた領域で異なるスピン状態であることを示唆する研究成果が得られている。

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されている。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の考察がなされ、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 が現れることが明らかにされている。

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られている。

これを要するに、著者は、マグネタイト (Fe_3O_4) 表面における積層欠陥周辺ならびに清浄表面の結晶構造ならびに電子状態について走査型トンネル顕微鏡法および走査型スピン偏極トンネル分光法を用いてこれを詳細に調べ、かねてより論争となっていた同表面の結晶構造ならびに電子状態を実験的に明らかにしたものである。また、積層欠陥周辺における磁気的な構造に関関する予測を行い、マグネタイト薄膜の触媒ならびに磁気デバイス等への応用に関する基礎的な知見を与えたと言える。

よって、著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。