HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Atomic and Local Electronic Structures of Fe3O4(001) Film Surfaces : Clean and Modified by Adsorbed H Atom [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	樋浦, 諭志
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12483号
Issue Date	2016-12-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/64444
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Satoshi_Hiura_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　樋浦　諭志

学　位　論　文　題　名

Study on Atomic and Local Electronic Structures of Fe_3O_4(001) Film Surfaces:
Clean and Modified by Adsorbed H Atom
（清浄および水素吸着マグネタイト薄膜表面の原子構造と局所電子状態に関する研究）

本論文は, 電子のもつ「電荷」と「スピン」の両方を利用するスピントロニクス分野で注目を集めている磁性体材料のマグネタイト (Fe_3O_4) において, その (001) 表面のスピン偏極特性の改善に向けた, 表面修飾法の一種である水素原子吸着により生じる表面構造と表面電子状態の変化について走査型トンネル顕微鏡を用いて原子レベルの観点から論じている.

近年の超低消費電力化に対する需要から, スピントロニクスに関する研究が世界中で盛んに行われており, なかでも材料開発では高いスピン偏極度の電子状態を有する磁性体材料が求められている.Fe_3O_4 は地球上に豊富に存在する資源であり, 人類が初めて手にした磁石としてよく知られている. また,Fe_3O_4 は触媒, 充電池, 磁気記録材料などに幅広く利用され, 現代では, 二次電池の材料, 磁性ナノ粒子の特性を利用した磁性材料の開発, ドラッグデリバリーシステムによる癌治療への応用などバイオ・医療分野での新しい用途が開発されている. しかしながら, 最近注目を集めている Fe_3O_4 の特徴として, キュリー温度が 858 K と室温よりも非常に高く, 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ことが予測されている. そのため, スピントランジスタや磁気トンネル接合素子などのスピントロニクスデバイスの強磁性体電極材料への応用が期待されている. 特に, エネルギー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 Fe_3O_4 との格子不整合が 0.3% と非常に小さいことから,Fe_3O_4 を電極に用い MgO をトンネルバリア層として利用することで, 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. その原因として界面におけるスピン偏極度がバルクに対して低いことが考えられる. 実際, 界面を議論する出発点となる清浄な Fe_3O_4(001) 表面のスピン偏極度は 5% 未満であることが実験的に報告されている.Fe_3O_4 をスピントロニクス分野へ応用するためには, 表面のスピン偏極度を 100% に近づけるための指針を見出す必要がある.

一方で,Fe_3O_4(001) 表面に水素原子を吸着することでスピン偏極度が 50% まで向上することが 2010 年に実験的に明らかになった. 最近では, ベンゼン分子や炭素原子, ボロン原子を吸着した場合でも表面のスピン偏極度が大きく向上することが報告されており, 表面修飾によるスピン偏極度の向上に期待がよせられている. しかしながら, 高スピン偏極材料を創出する上で重要な知見となるスピン偏極度向上機構は実験的に未解明である. 水素原子が表面に吸着することで生じる電子移動反応を原子レベルで理解することが機構解明に向けて重要であるが, これまでに水素吸着による表面のマクロな電子状態の変化しかわかっていない. そこで, 本研究では, 原子分解能かつ実空間で試料表面の構造と電子状態を評価できる超高真空走査型トンネル顕微/分光法 (STM/STS) を用いることで, 水素吸着による Fe_3O_4(001) 表面の原子構造と電子状態の変化を測定し, 表面構造と表面電子状態の変化に対する水素吸着の寄与を原子レベルで調べた. その結果, 水素吸着により表面再構成構造

が消失し, バルクと同様の原子構造に構造緩和することを明らかにした. また, 高精度かつ高再現性のトンネル分光測定に成功し, 単一表面鉄原子の電子状態を世界で初めて観測した. その結果, 水素吸着により表面鉄原子の電子状態が半導体的から金属的に変化すること, 表面 OH 基の密度が表面鉄原子のフェルミ準位直下の電子状態密度を決める因子であることを明らかにした. これらの単一原子レベルでの Fe_3O_4(001) 表面電子状態に関する知見は, 水素原子吸着のみならず, 様々な表面修飾における基礎研究の発展に大きく貢献する.

本論文は全 7 章で構成されている. 以下に各章の概要を述べる.

第 1 章では, 本論文の導入として研究背景と研究目的について述べた.

第 2 章では, 本研究で用いた超高真空表面分析装置の概要,STM/STS の動作原理と測定手法,X 線光電子分光 (XPS) の原理と概要について述べた. また,STM/STS 測定で用いる探針の準備方法, さらには本研究の試料である Fe_3O_4(001) 薄膜の作製方法についても述べた.

第 3 章では,STM/STS 測定の結果から, 清浄な Fe_3O_4(001) 表面の原子構造と局所電子状態について論述した. はじめに,STM 測定の結果から表面終端と表面再構成構造について議論した. 次に,STS 測定の結果から, 単一鉄原子のエネルギーギャップ値を算出し, テラス内に存在する鉄原子とステップ近傍に存在する鉄原子の電子状態について考察した.

第 4 章では, 電子状態密度マッピング測定と STS 測定の結果から,Fe_3O_4(001) 表面第二層の電子状態について論述した. 電子状態密度の周期的な空間変調が表面第二層の鉄原子が存在する原子サイトで観測されたことから, 表面第二層で電荷秩序整列が生じていることを明らかにした. この表面第二層における電荷秩序整列が表面再構成の起源であると推定した.

第 5 章では,STM 測定の結果から, 水素吸着 Fe_3O_4(001) 表面の原子構造について論述した. はじめに,STM,XPS 測定の結果から, 超高真空中で作製した Fe_3O_4(001) 薄膜表面には OH 基が存在すること,OH 基が超高真空中の残留ガスに由来することを明らかにした. 次に, 高分解 STM 測定から, 水素吸着による鉄原子列間の距離の変化について調べ, 水素吸着により表面の原子配置がバルクの原子配置に緩和することを明らかにした. また, 水素の吸着サイト依存性について調べ, 表面の二種類の非等価な酸素サイトが先行理論研究の結果とは異なり, ほとんど等価な吸着サイトであることを明らかにした.

第 6 章では,STM/STS 測定の結果から, 水素吸着 Fe_3O_4(001) 表面の局所電子状態について論述した.STS 測定により水素吸着による表面鉄原子の電子状態変化について調べ, 水素吸着によりフェルミ準位直下の電子状態密度が増加することを明らかにした. この測定結果と過去の理論計算結果との比較から, 水素原子が Fe_3O_4(001) 表面に吸着することで, 水素原子は電子ドナー, 表面鉄原子は電子トラップサイトとして働くことを実証した. また,OH 基の密度と表面鉄原子の電子状態密度との間の相関関係について調べ,OH 基の密度が高くなるに従い, フェルミ準位直下の電子状態密度が増加することを明らかにした. これらの測定結果は,Fe_3O_4(001) 表面電子状態に対する水素吸着の寄与を原子レベルで初めて明らかにしたものであり, スピン偏極度向上機構の解明ならびに高スピン偏極特性の実現につながる重要な成果である.

第 7 章では, 第 3 章から第 6 章で得られた研究成果を総括し, 主要な結論をまとめた.