

平成 21 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360023
 研究課題名（和文）カーボンナノチューブのバリスティック伝導性を利用した高輝度スピン偏極電子源の開発
 研究課題名（英文）Development of High-brightness Spin Polarized Electron Source
 研究代表者 畑 浩一（HATA KOICHI）
 三重大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：30228465

研究成果の概要：カーボンナノチューブ（CNT）成長の触媒金属になり得るハーフメタル強磁性体からの電界放出電子のスピン偏極度の測定を行った。Co₂MnSi 薄膜表面からの電界放出電子のスピン偏極度は、室温で 10～47% の高い値で得られた。また<110>配向単結晶マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度は、Verwey 転移温度で約 5% から最大 14% まで増加した。以上の結果から、ハーフメタル材料は電界放出型スピン偏極電子源の陰極材料として適していることが示唆され、またこれらハーフメタルを触媒に用いた CNT には、スピン注入が行える可能性が示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	9,700,000	0	9,700,000
2007 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	1,710,000	17,110,000

研究分野：ビーム応用

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：スピン偏極電子源、電界電子放出、スピントロニクス、ハーフメタル、ホイスラー合金、強磁性体、マグネタイト、Verwey 転移

1. 研究開始当初の背景

電子デバイスの動作に、電荷の自由度に加えスピンの自由度を応用するスピントロニクスの分野が近年盛んに研究されており、新規動作原理に基づいた高密度磁気記録媒体や不揮発性メモリの実現が期待されている。バルクとは異なる低次元領域の磁氣的性質やスピンに依存した物理現象の解明は、スピントロニクス分野の重要課題であるため、スピン物性評価手法の開発が望まれている。この解析評価に用いられるプローブとしてスピン偏極電子線が期待され、高偏極度の

GaAs フォトカソードを中心に開発が行われている。GaAs フォトカソードを搭載したスピン偏極低エネルギー電子顕微鏡は、実時間での磁区観察が可能となってきた。しかしながら、GaAs フォトカソードは輝度が低く、また表面状態を維持するために極高真空が要求されるため、実用化には時間を要する。既存電子顕微鏡への搭載にあたっては、偏極電子を伝導体にポンピングするための円偏光レーザと in-situ で GaAs 表面を NEA(Negative Electron Affinity)状態にするための Cs 蒸着源により、装置の大型化が

懸念される。そこで、電界放出型電子源で GaAs フォトカソードと同等の偏極度が得られれば、既存電子顕微鏡の陰極交換のみでスピン物性評価装置が実現すると期待される。しかしながら、電界放出電子のスピン偏極度は、1970年代に精力的に研究されたが、キュリー点より遙かに低い極低温(~10K)まで冷却し、飽和磁化状態にするため強磁場中(1.5 T)という動作環境の制限により、実用化されていない。そこで、外部磁場の印加の必要が無く、室温で動作可能な電界放出型スピン偏極電子源を開発することにより、これを搭載した顕微鏡は、磁性体研究者にとって有用なツールとなることが期待される。

2. 研究の目的

室温というスピンの揺らぎがある環境下で、スピン状態を保ったまま電子線を効率的に金属内部から取り出す必要がある。そこで、電子が結晶内を散乱されずに輸送される“バリステック伝導性”を有するカーボンナノチューブ(CNT)で強磁性表面のスピン状態を保ちながら真空中へ取り出すことが有効であると考えられる。CNTの先端曲率半径は数十nmであり、電界放出陰極に適した形状を有している。さらに、その合成に用いられる触媒金属は、Fe, Co, Niなどの強磁性体であり、これをスピン源として利用できる。

近年、ハーフメタル強磁性体はスピントロニクス分野におけるスピン源として有望視されている。そのバンド構造は、アップスピンバンドが金属的であり、ダウンスピンバンドは半導体的であるためフェルミ準位でのスピン偏極度が100%であることが理論予測されている。そこで、カーボンナノチューブへ偏極電子を注入するスピン源として、典型的なハーフメタルであるホイスラー合金 Co_2MnSi (CMS) と遷移金属化合物であるマグネタイト(Fe_3O_4)表面からの電界放出電子のスピン偏極度を評価した。

3. 研究の方法

(1) CMS合金において、ハーフメタル特性の現れる構造はCoを体心としたL2₁構造である。我々は、電解研磨法により作成したW<011>陰極にハーフメタル特性を有するL2₁構造のCMSをエピタキシャル成長させるため、格子misfitの低減を目的に、CMS(L2₁構造)との格子定数が近いCrを緩衝層として挿入した。CMSおよびCrはマグネトロンスパッタ装置で各膜厚60nmの積層膜を堆積させた。

(2) マグネタイト(Fe_3O_4)は一般に磁鉄鉱と称され、人類が初めて手にした磁性体である。昨今の電子構造計算により、マグネタイトがハーフメタルであることが予測され、再び注

目を集めている。一方で、低温における電気伝導や磁化の急激な減少は、Verwey転移(金属-絶縁体転移)として知られている。イオン式でマグネタイトは、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_2^4$ であり、逆スピネル構造を有する。酸素を頂点とした四面体の中心位置(A site)に Fe^{3+} 、八面体の中心位置(B site)に Fe^{2+} あるいは Fe^{3+} が配置される。Verweyは、低温での金属-絶縁体転移を Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷の無秩序化が原因であると解釈した。つまり、 Fe^{2+} を Fe^{3+} と電子と見なし、この電子が転移温度以下で局在し、転移温度以上で遍歴するというモデルを立てた。Verweyは低温でB siteの Fe^{2+} と Fe^{3+} が交互に配列すると唱えたが、後の核磁気共鳴法や中性子回折の実験結果によってそのモデルは否定された。近年、発達したスピン偏極STMやスピン分解光電子分光法によって、電荷の配列とスピン分解された電子構造の詳細を直接示すことが可能になってきたが、電荷配列の決定には至っていない。

我々が用いたマグネタイトウィスカーは、プロパンガスと酸素の混合火炎をステンレス基板に照射することで生成された。透過型電子顕微鏡の電子線回折像によって、このウィスカーは、<110>軸方向に伸びた単結晶であることが確認されている。集束イオンビーム装置(FB-2000A)を用いたマイクロサンプリング法により、複数生成されたマグネタイトウィスカーの内の1本を抽出し、電解研磨したW tip先端に接触させた後タングステンを蒸着させて接着した(図. 1)。

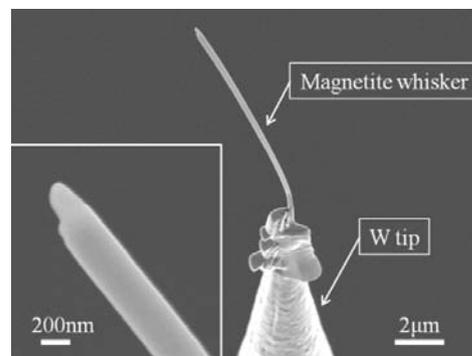


図. 1 作製された単一マグネタイトウィスカー陰極

(3) 電界放出顕微鏡(FEM)の蛍光スクリーンの後段に、小型のMott散乱スピン検出器を搭載したSpin-FEMの構造を図.2に示す。Spin-FEMは、試料交換及び磁化をするためのストッカーチャンバーとFEMおよびその後段にMott検出器を搭載したメインチャンバーの2室で構成されている。ストッカーチャンバーには、直交した磁場を発するためにソレノイドコイルを2基備えた磁化ユニットが搭載されている。このユニットを用いてエミッター先端表面に平行な磁場を印加し、磁性

体陰極を強制磁化することが可能となっている。陰極は、40K まで冷却可能な He 冷凍機のコールドフィンガーに取り付けられており、その下部に搭載されたセラミックヒータで温度調節が可能である。また、X-Y-Z ステージ及びジンバルにより、蛍光スクリーンに投影される FEM 像により表面状態を観察しながら、任意の電子放出サイトをプローブホールに投影でき、Mott 検出器によりスピン偏極度を測定することが可能である。Mott 検出器は4回対称にチャンネルトロンが配置されており、検出器内の金ターゲット面に平行なスピンの2成分を同時検出可能である。また実験時のチャンバー内の到達圧力は $3 \times 10^{-8} \text{Pa}$ である。

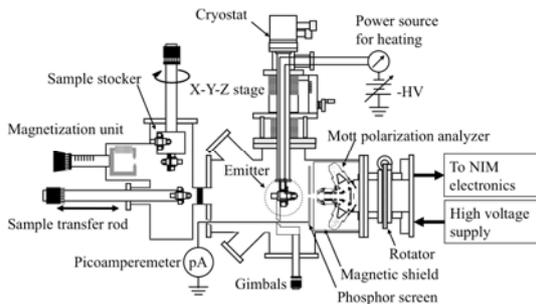


図. 2 Spin-FEM の概略図

4. 研究成果

(1) CMS/Cr/W 陰極

CMS はアモルファス状態で堆積され、成膜後 600~900K でのポストアニールにより結晶性が改善されることで、 $L2_1$ 構造を形成する。そこで、Cr, CMS 各膜厚 60nm を堆積させた試料に対し、各温度 1 時間のアニールを行った。図 3 (a) および (b) はそれぞれアニール前と 800K でのアニール後の FEM 像である。アニール温度を 800K まで上昇させた結果、電子放出サイトに対応する輝点の数は増加した。これは CMS 薄膜の結晶性の改善に起因すると考えられる。さらに、2000K で CMS と Cr 層を蒸発させた結果、最も強度の高い輝点に対応する下地タングステンの結晶面は (001) 面であることが確認された。

図. 3 の FEM 像における円で囲んだ強度の高い電子放出サイトに対して、室温でのスピン偏極度を測定した。Co₂MnSi 薄膜の最も輝度の高い電子放出サイトは下地タングステン (001) 面であり、複数試料について 10~46% の偏極度が得られた。しかし、偏極方向は試料とアニール温度により異なった。これについて次に考察する。(001) 面から (011) 面を結ぶ方向を基準とした偏極方向と大きさを極グラフにプロットした結果を図 4 (a) に示す。多くの偏極方向は、42° と 129° の方向であった。図 4 (b) の FEM 像に、下地タングステンの (001) 面から (011) 面を結ぶ矢印の方

向と (001) 面から各面中心を結ぶ線のなす角度を示す。これらは、(112) 面に対して 42°、(1-12) 面に対して 129° となる。タングステン (001) 面の原子は、図 4 (c) のように配列しており、偏極方向はタングステン (001) 面上からの [110] となる。この方向は W. H. Wang らによって報告されたバルクの CMS の磁化容易軸 [110] に一致する。したがって、この磁化容易軸と自発磁化による偏極方向の一致から、CMS は Cr を介してタングステン (001) 面上にエピタキシャル成長していることが示唆され、作製したエミッタからの電界放出電子が高い偏極度を有する要因となったものと推察される。

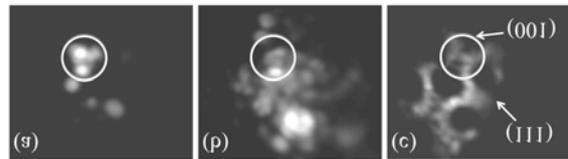


図 3. CMS/Cr/W 陰極の FEM 像の変化

- (a) アニール無し
- (b) 800K, 1 時間アニール後
- (c) 下地タングステン

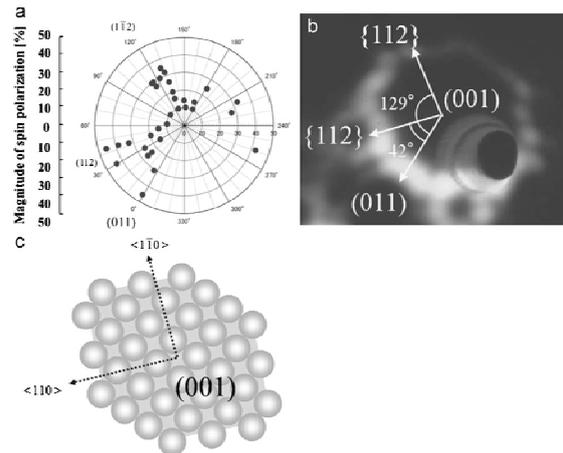
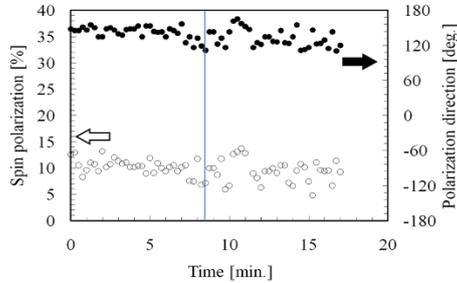


図. 4 偏極度と下地タングステンの相関

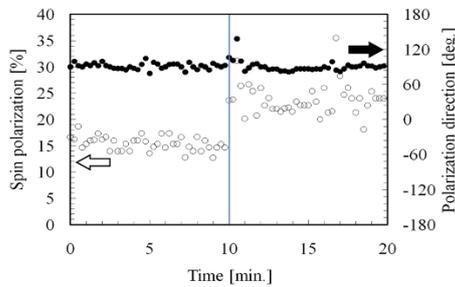
- (a) 下地タングステン陰極の FEM 像
- (b) 偏極方向の極グラフ
- (c) 下地タングステン (001) 面の原子配列

Co₂MnSi 薄膜の後、陰極先端の面内方向で 90° 方向に 350G の磁場を印加することで強制的に磁化し、その残留磁化状態でのスピン偏極度を測定した結果を図 5 に示す。磁化前後のスピン偏極度は各々 10 分間測定された。700K のアニール後では磁場印加では偏極度に有意な増加は観測されなかったが、800K のアニール後に磁化した結果、スピン偏極度が約 15% から 24% に増加した。600~900K のアニールによる結晶性の改善により、Co₂MnSi の飽和磁化が増加することは知られている。また実際に、藤原(三重大)らによる磁化測定においても、飽和磁化は 700K のアニールを 1

時間行うことにより 300emu/cc から 700emu/cc に増加する知見が得られている。これらのことから、強制磁化後の偏極度が増加したと考えられ、CMS/Cr/W 陰極は適切な温度のアニール、およびその後の強制磁化させることにより、スピン偏極度の向上が期待される。



(a) 700K のアニール後



(b) 800K のアニール後

図. 5 強制磁化前後のスピン偏極度

(2) 単一マグネタイトウィスカー陰極
スピン偏極度の測定の前に、1200 K のフラッシングで表面の contamination を取り除いた。フラッシング後の FEM 像を図. 6 に示す。〈110〉結晶軸に由来する二回対称像は得られなかったが、表面状態を反映した微細構造が観測された。図. 6 の FEM 像における円で囲まれた電子放出サイトに対して、約 6 時間に亘ってヒータで徐々に温度上昇させながら、スピン偏極度の測定を行った(図. 7)。40~140K において偏極度の大きさは 5% であったが、Verwey point (~130 K) 以上の領域でスピン波近似における Bloch 則(温度上昇に伴い $T^{3/2}$ で磁化が減少する)に反して偏極度は 14% まで増加した。この傾向は薄膜および一次元ワイヤーの磁化の温度依存性に極めて酷似している。このことから、Fermi 準位近傍の電子と Verwey 転移に相関があることが示唆された。一方、マグネタイトがハーフメタルであるという理論予測に反して、電界放出電子のスピン偏極度は高く無かった。今回の我々の測定系では、3次元のスピンベクトルの内、陰極軸方向のスピン偏極度が測定できないため低く見積もられる。

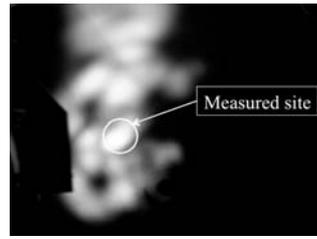


図 6 単一マグネタイトウィスカーの FEM 像

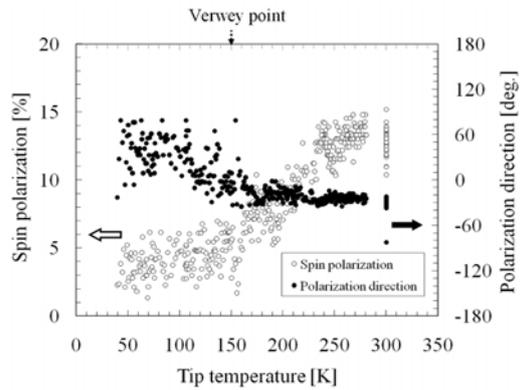


図 7 マグネタイトウィスカーからのスピン偏極度の温度依存性

マグネタイトの A-B site 間の反強磁性結合は O^{2-} を介した超交換相互作用によるものである。これにより、A site と B site のスピン配列は反平行となる。さらに、正八面体に配置された O^{2-} イオンの対称性を反映した結晶場により Fe^{2+} と Fe^{3+} の 3d 軌道の 5 重縮退が解かれ、 e_g , t_{2g} 軌道に分裂する。また、 Fe^{2+} は Fe^{3+} と電子で構成され、この電子は B site のイオン核(Fe^{3+}) との二重交換相互作用により、 t_{2g} 軌道でダウンスピンのみを示す。その結果、マグネタイトはフェリ磁性体となる。現在我々は、今回の結果が Verwey 転移前後の B site の Fe^{2+} の t_{2g} 軌道のエネルギー準位の変化に起因すると考えている。Verwey 点以下では、B site の t_{2g} 軌道のエネルギー準位は A site のアップスピンと同程度の準位になる。その結果、放出電流にアップスピン、ダウンスピンの両方が寄与するため、偏極度は低くなった。一方、Verwey 点以上では、 t_{2g} のダウンスピンは熱励起され、エネルギー的に高い状態となる。電界放出のトンネル確率はエネルギーの増加に対して指数関数的に増加するため、 t_{2g} 軌道の電子は優先的に放出される。その結果、放出電流へのダウンスピンの寄与が大きくなり、偏極度が増加したと考えられる。今回の実験では、電荷配列のモデルは提案できない。しかし、Verwey 点以下で B site の Fe^{2+} の位置に t_{2g} 軌道のダウンスピンが局在していることが予測され、Verwey 転移が t_{2g} 軌道の遍歴性に起因するモデルを支持する。

(3)まとめ

本研究では、バリスティック伝導性を有するCNTへスピン偏極電子を注入するためのスピン源材料の探索を行った。今回我々は、陰極材料としてハーフメタル強磁性体を提案し、典型的なホイスラー合金であるCMSと遷移金属酸化物のマグネタイト表面からの電界放出電子のスピン偏極度を評価した。その値は室温で、CMSで10-46%,マグネタイトで14%であり、スピン偏極電子源の陰極材料として適していることが示された。さらに、マグネタイトウィスカーのVerwey転移の観測のように、電界放出電子のスピン偏極度の評価は、表面磁性に関する知見が得られる評価法としても期待される。

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4件)

① M. Okada, Y. Neo, S. Nagai, K. Hata, H. Mimura: "Fabrication of a Spin-polarized Electron Source with a Single Magnetite Whisker" Japanese Journal of Applied physics, *in press*.

② S. Nagai, K. Hata, M. Okada, H. Mimura: "Verwey transition in spin polarization of field emitted electrons from <110>-oriented single crystal magnetite whisker" Applied Surface Science, *in press*.

③ Shigekazu Nagai, Yuji Fujiwara, Koichi Hata: "Spin polarization of field-emitted electrons from half-metallic Co₂MnSi thin films grown on a W(001) facet" Ultramicroscopy, *in press*.

④ Shigekazu Nagai, Yuji Fujiwara, Koichi Hata: "Spin polarization of Field Emitted Electrons from Ferromagnetic Half-metallic Heusler Alloy Co₂MnSi", Surface and Interface Analysis **40**, 1673-1676 (2008).

[学会発表] (計11件)

① 永井滋一, 畑 浩一, 岡田守弘, 三村秀典: "単結晶マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度の安定性" 平成21年春季 第56回応用物理学関係連合講演会 (2009年4月1日, 筑波大学), 1a-X-21 (2009).

② (招待講演) 永井滋一, 畑 浩一, 岡田守

弘,
三村秀典: "ハーフメタル強磁性体からのスピン偏極電子の電界放出" 第6回真空ナノエレクトロニクスシンポジウム (2009年3月4日, 大阪大学) (2009).

③ 永井滋一, 畑 浩一, 岡田守弘, 三村秀典: "単結晶マグネタイトウィスカーからの電界放出電子におけるVerwey転移" 第8回日本表面科学回中部支部・学術講演会 (2008年12月13日, 名古屋大学), 17(2008).

④ Shigekazu Nagai, Yuji Fujiwara, Koichi Hata, Morihiro Okada, Hidenori Mimura: "Observation of Verwey Transition for Spin Polarization of Field emitted Electrons from Single Magnetite Whisker" The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, (2008年10月28日, Matsue, Japan) 28P111, p. 272 (2008).

⑤ 永井滋一, 藤原祐司, 畑 浩一, 岡田守弘,
三村秀典: "単一マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度におけるVerwey転移の観測" 第32回日本磁気学会学術講演 (2008年9月15日, 東北学院大学), 15aD-6(2008).

⑥ 永井滋一, 藤原祐司, 畑 浩一, 岡田守弘, 三村秀典: "単結晶マグネタイトウィスカーからのスピン偏極電界放出電子のVerwey転移" 平成20年第69回秋季応用物理学学会学術講演会 (2008年9月2日, 中部大学), 2a-N-9 (2008).

⑦ Shigekazu Nagai, Yuji Fujiwara, Koichi Hata: "Spin polarization of Field Emitted Electrons from Half-metallic Co₂MnSi Thin Film Grown on W(001) Facet" The 51th International Field Emission Symposium, (2008年6月30日, Rouen, France), M0-HFN 4, p. 22 (2008).

⑧ 永井滋一, 藤原祐司, 畑 浩一, 岡田守弘, 三村秀典: "ハーフメタル強磁性体からのスピン偏極電子の電界放出" マイクロビームアナリシス第141委員会第132回研究会 (2008年5月14日, 三重大学) 予稿集 p.61-65 (2008).

⑨ 永井滋一, 藤原祐司, 畑 浩一: "電界放出型高輝度スピン偏極電子源の開発 III-Co₂MnSi 薄膜のアニール・磁場印加によるスピン偏極度の向上" 平成20年春季 第55回応用物理学関係連合講演会 (2008年3月

27日, 日本大学), 27p-ZN-4 (2008).

⑩ Shigekazu Nagai, Yuji Fujiwara, Koichi Hata: “Spin polarization of Field Emitted Electrons from Ferromagnetic Half-metallic Heusler Alloy Co_2MnSi ” 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07, (2007年10月30日, Kanazawa Art Hall), TuP-22, p. 45 (2007).

⑪ 永井滋一, 藤原裕司, 平山学, 畑浩一
“電界放出型高輝度スピン偏極電子源の開発Ⅱ -ハーフメタル強磁性体 Co_2MnSi からの電界放出電子のスピン偏極度 -” 平成19年春季 第54回応用物理学関係連合講演会 (2007年3月29日, 青山学院大学) 29p-ZV-8 (2007).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1件)

畑浩一, 永井滋一, 岡田守弘, “スピン偏極電子源及びその製造方法” (平成 20. 8. 8) 特願 2005-267899

○取得状況 (計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

畑 浩一 (HATA KOICHI)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30228465

(2) 研究分担者

清水 哲夫 (SHIMIZU TETSUO)

(独)産業技術総合研究所・ナノテクノロジー
研究部門・主任研究員

研究者番号: 40357215

(3) 連携研究者

佐藤 英樹 (SATO HIDEKI)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40324545