

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360020

研究課題名（和文）

電極表面＋超薄膜系のスピン依存電子トンネリングと表面ナノ構造磁性制御

研究課題名（英文）

Spin-dependent electron tunneling and surface-nanostructure magnetic properties of ultra-thin magnetic films

研究代表者

西垣 敏 (NISHIGAKI SATOSHI)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60126943

研究成果の概要（和文）：

表面最外層の電子状態・スピン状態の検出・制御を目指して、ヘリウム準安定原子脱励起分光法を発展させた。この手法をNi表面の酸化－還元プロセスや強関連物質NiOの表面分析に適用した。表面と水素の反応速度が表面の微視的構造の違いで大きく変わることに、また電子スペクトルに最外層電子状態の電子相関の強さが反映されることなどが明らかになった。また半導体表面上への強磁性鉄シリサイド超薄膜形成の最適成長条件探索を行った。

研究成果の概要（英文）：

Spin-polarized metastable-induced electron spectroscopy (MIES) has been developed to analyze electronic and magnetic properties of topmost surface layers of magnetic materials. The MIES has been applied to the analysis of surface oxidation/reduction processes at a Ni(110) surface and also of the electronic structure of NiO surfaces. The rate of reduction reaction by hydrogen depends on the local atomic structure of oxidized surfaces. MIES spectra reflected electron correlations of the Ni d bands. Initial processes of magnetic thin film growth on semiconductor surfaces have been investigated by Auger and photoelectron spectroscopies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	13,000,000	3,900,000	16,900,000

研究分野：表面電子物性

科研費の分科・細目：(分科) 応用物理学・工学基礎 (細目) 薄膜・表面界面物性

キーワード：準安定原子誘起電子分光、表面スピン状態、磁性超薄膜、表面ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

スピン制御デバイスの開発をめざして、多様な磁気的性質を有する極微構造を作成する研究が始まっている。しかし現在の問題は、最外原子層の電子スピン状態という一番重要な量の厳密な測定が難しく、その情報が曖昧なまま、新しい構造を作る研究が進んでいることである。またデバイスプロセスとして不可避の表面不活性化や超薄膜被覆過程でのスピン状態変化の様子はほとんど分かっていない上に、それら界面或いは分子層を通した電子トンネリングダイナミクスにも未解決の問題が多くある。本研究は磁性電極表面から分子層或いは極薄膜を通して起こる電子トンネリングのスピン依存性や、電極電子系の多体応答がそこをまさにトンネルしつつある電子に及ぼす影響、などを明らかにする過程を通じて、最終的には、ナノ構造の磁性を電氣的にどう制御するかという方法論的解決を目指す、という構想を立てている。

2. 研究の目的

本研究は、最外原子層電子スピン状態のより正確な測定、デバイスプロセスにおける表面・界面スピン状態変化、界面或いは分子層を通した電子トンネリングダイナミクスなどの究明を通じて、ナノ構造磁性の電氣的制御の方向を探ることを目的とする。具体的には、

- (1)磁性体表面の電子スピン偏極状態、半導体表面上への磁性超薄膜成長とスピン偏極状態の変化、表面スピン状態と電子トンネリングの相関を明らかにする、
- (2)これによって、スピン密度マッピングのできる分析方法を開発し、
- (3)それを応用して表面ナノ構造のスピン状態制御を可能にさせることを目的とする。

3. 研究の方法

- (1)スピン偏極ヘリウム準安定原子ビーム発生の高性能化：特に He^* のパルスビーム化と飛行時間差法による He^* と光子の分離、及び波長安定化半導体レーザーシステムを用いた光ポンピングによるスピン偏極化の効率向上を図る。
- (2)Ni 単結晶表面の酸化と還元過程の電子状態研究、特に水素と表面の酸素の反応が

表面構造に強く依存する現象の解明。酸化Ni(110)表面の酸化-還元プロセスにスピン MIES を適用して、反応過程での電子状態変化とスピン状態変化の関係を明らかにする。

- (3)NiO 表面にスピン MIES を適用して、その酸素欠損構造とスピン状態の関係を明らかにする。バルクの反強磁性と表面の磁性の違い、またその表面原子構造依存性を明らかにする。
- (4)Ge 或いは GaAs 表面上に強磁性鉄シリサイド(Fe_3Si 相)超薄膜を成長させ、その表面スピン状態研究にスピン MIES 法が適用できるかについて検討する。

4. 研究成果

- (1)スピン偏極ヘリウム準安定原子誘起電子分光装置の開発：

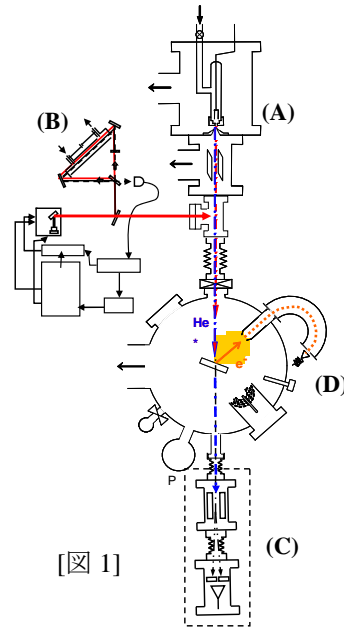


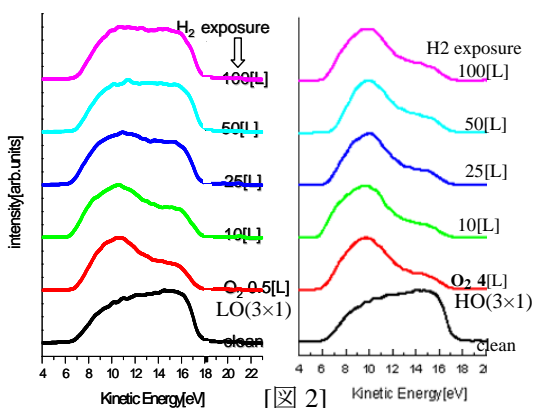
図 1 に示す装置を製作した。(A)部分は He^* 原子ビーム源、(B)部分は波長安定化半導体レーザーを用いたスピン偏極部、(C)部分は Stern-Gerlach スピン偏極度測定系、(D)部分は低速電子線回折系と半球静電偏向型アナライザーを設置した電子スペクトル測定室である。

- (2)Ni(110)表面酸化-還元プロセスの分析へのスピン無偏極のヘリウム準安定原子誘起電子分光法の適用：

まず Ni(110)表面第 1 層の酸化度の違う表

面を用意して、LEED による表面構造解析を実施した。酸素暴露量が多くなるに従って構造が $(3 \times 1) \rightarrow (2 \times 1) \rightarrow (3 \times 1)$ の順で変化する。これは第1層の Ni-O-Ni 原子鎖の密度増加に対応している。

表面酸化度の異なる O/Ni(110)表面に水素分子ガスを暴露して還元反応の進展をヘリウム準安定原子誘起電子分光法で分析した。図2に低酸化 LO (3×1)と高酸化 HO (3×1)表面と水素の反応の MIES スペクトル列を示す。LO (3×1)表面の H₂ 暴露では、10eV 付近の O2p 由来ピークが減少して、16eV 付近の Ni3d ピークが clean 表面と同程度に回復しており、H₂ による還元反応の進んでいることが明らかである。一方 HO (3×1)表面の H₂ 暴露では、O2p 由来ピークはほとんど減少せず、Ni3d ピークの回復も見られないことから、この表面は水素不活性を示すことが分かった。中程度酸化の (2×1) 表面は LO(3×1)と同じ傾向を示した。以上の実験は、表面構造と表面電子状態、反応の相関を H+O/Ni(110)系で検証して、MIES 法の有効性を改めて示すものである。



【図2】

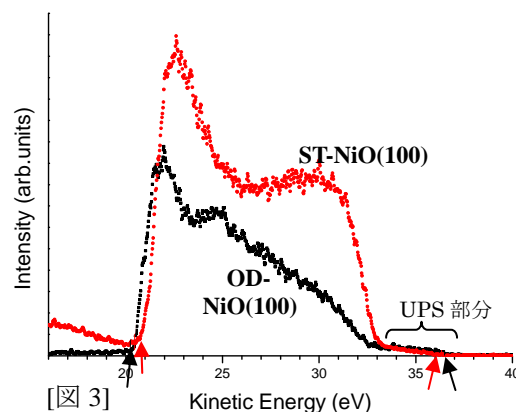
(3)反強磁性体 NiO(100)表面の準安定原子誘起電子分光基礎実験：

反強磁性を示し強相関物質である NiO の表面を2種準備した。真空中アニーリングで酸素欠陥のある表面が出来(OD-NiO(100))、酸素雰囲気中のアニーリングでO/Ni存在比が1に近い表面が出来る(ST-Ni(100))。これら2種の表面からの準安定原子誘起電子分光スペクトルを図3に示すが、その低エネルギー側 cutoff から仕事関数の違い、従って ST-Ni(100)表面が酸素の多い表面であること、また高エネルギー側 cutoff (これは UPS 部分である)からは ST-Ni(100)が絶縁体的、OD-NiO(100)は表面が金属的なバンド構造となっていることが知られる。

2種の表面、ST-及び OD-NiO(100)表面、のバンドがそれぞれ絶縁体性と金属性を示すことに対応して、表面と He*原子との間の電子トンネリング (He*脱励起) プロセスが異

なってくるのが、図3に示されているスペクトルから確認された。ST表面からのスペクトルに現れた 26-33eV 付近の構造は、強相関性を考慮したNiO電子状態密度計算(O.Miura and T.Fujiwara, PRB 77, 195124 (2008)) で説明できる。

バルクバンドギャップ中に表面欠陥準位をもって金属的になった OD-O(100)表面からの MIES スペクトルは、図3に示されるように、22-33eV 付近に幅広いピーク構造を呈した。これは2電子遷移プロセスのために、表面電子状態密度の convolution に対応した分布となったものである。しかし上記の電子状態密度計算結果を使ってスペクトルをシミュレートしたところ、Ni t2g self-convolution 部分が欠損しているという結論に達した。Ni t2g は Ni サイトに強く局在している軌道である。つまりこれは Ni-He 原子間オーজে遷移の2ホール終状態において、t2g 軌道内電子間クーロン相互作用が大きいこと、いわゆる強相関性、を反映したものであると言える。



【図3】

(4)磁性シリサイド超薄膜の形成：

Ge 或いは GaAs 表面上に鉄シリサイド超薄膜を成長させる実験を行った。半導体基板表面を加熱しながら、Fe と Si の蒸着量比を 3:1 に保って、薄膜成長初期過程を LEED+ AES+ UPS 系で研究した。強磁性鉄シリサイド(Fe₃Si 相)超薄膜の成長条件を探索中である。

(5)その他の成果：

非磁性物質トンネル物性の基礎データ取得のため、走査トンネル顕微鏡 STM を用いて SiC 表面、カーボンナノチューブ、Bi 量子ワイヤーなどのナノ構造に関する研究を行った。

またナノ構造或を含む表面のプラズモンとトンネル電子の間の相互作用を研究するため、走査トンネル発光分光法によって薄膜からのトンネル増強発光現象の解明実験を行った。

(6)今後の展望

スピン偏極ヘリウム準安定原子ビーム源の十分な高性能化に達しなかったために、スピン偏極のスペクトル測定実験までは至らなかったが、多種の表面ナノ構造をターゲットにした電子トンネリングの実験に関しては、多くの新しい知見を得て、所期の目的を果たすことができた。今後磁性ナノ構造のスピン偏極トンネリングの実験に本研究を発展させれば、ナノ構造の磁性を電氣的に制御する技術開発のための分析法確立という方向に寄与できると期待される。

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 14 件)

- (1)“Influence of oxygen on the growth of carbon nanotubes by the SiC surface decomposition method”, T.Yamauchi, K.Nagamatsu, Y. Karayama, M.Naitoh, S.Nishigaki, H.Okado, Applied Surface Science (査読有), Vol.256, pp.930-933 (2009).
- (2)“Adsorption of cobalt phthalocyanine on a Si(100) surface with Bi-line structures as evaluated by scanning tunneling microscopy”, T. Ikari, S.Tanaka, S.Nakamura, M.Naitoh, S. Nishigaki, F.Shoji, Applied Surface Science (査読有), Vol.256, pp.1132-1135 (2009).
- (3)“STM Fluorescence of porphyrin enhanced by a strong plasmonic Field and its nanoscale confinement in an STM cavity”, H.W.Liu, R. Nishitani, T.Z.Han, Y.Ie, Y.Aso, and H.Iwasaki, Physica Review B (査読有), Vol.79, pp. 125415_1-6 (2009)
- (4)“Calculation of plasmon enhanced molecular Fluorescence in scanning tunnel microscopy using effective medium model for molecules on metal substrate”, R.Nishitani, H.W.Liu, H. Iwasaki, J. Vac. Sci. Technol. B (査読有), Vol.27, pp.993-996 (2009)
- (5)“An STM observation of adsorption of CuPc on the Si(100) surface with Bi-line structures”, S. Nakamura, S.Kashirajima, Y.Johdai, Y. Yoshiwa, T.Ikari, M.Naitoh, S.Nishigaki, F. Shoji, Y.Shimizu, Surface Review and Letters (査読有), Vol.14, pp.957-961 (2007)
- (6)“Hydrogen-assisted reduction of the Ni(110) (3×1)-O surface studied by metastable- induced electron spectroscopy”, T.Ikari, T.Matsuoka, K. Murakami, T.Kawamoto, K.Yamada, A.Watanabe, M.Naitoh, S.Nishigaki, Surface Science (査読有), Vol.601, pp.4418-4422 (2007)
- (7)“Study on Enhancement of Tunneling-Induced Fluorescence from Porphyrin Film by Substrate Plasmon”, R.Nishitani, H.-W.Liu, A.Kasuya and H.Iwasaki, Journal of Physics: Conference Series (査読有) 61, pp.879-883 (2007),
- (8)“STM-induced Photo Luminescence from Porphyrin Molecules”, R.Nishitani, H.W.Liu, A.Kasuya, H.Miyahira, T.Kawahara, H.Iwasaki, Surface Science (査読有), Vol.601, pp.3601-3604 (2007)

[学会発表] (計 25 件)

(1)“An STM observation of adsorption of cobalt phthalocyanine on the 6H-SiC(0001) surfaces ”, T.Shimizu, Y.Kitada, T.Ikari, M.Naitoh, S.Nishigaki and F.Shoji, 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, Oct. 28, 2008, Matsue.

(2)“Reduction reaction of oxidized Ni(110) surfaces with hydrogen studied by metastable-induced electron spectroscopy”, S.Katsuki, Y.Yokoyama, T.Ikari, A. Watanabe, M.Naitoh and S.Nishigaki, 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, Oct. 29, 2008, Matsue.

(3)“Formation of carbon nanotubes on a polyimide substrate by chemical vapor deposition method”, M.Shimanuki, Y.Matsumoto, A. Nomura, T. Ikari, M.Naitoh, S.Nishigaki and N. Toyama, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Nov. 12, 2007, Tokyo.

(4)“Hydrogen-assisted reduction of oxidized Ni(110) surfaces studied by metastable-induced electron spectroscopy ”, T.Ikari, K.Murakami, T.Kawamoto, K.Yamada, A.Watanabe, M. Naitoh and S.Nishigaki, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Nov. 13, 2007, Tokyo.

(5)“Influence of the heating rate upon the growth of carbon-nanotubes by SiC surface decomposition method ”, T.Yamauchi, T.Ueda, M.Naitoh, S. Nishigaki, and M.Kusunoki, 17th International Vacuum Congress, 13th International Conference on Surface Science and International Conference on Nano Science and Technology, July 3, 2007, Stockholm.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西垣 敏 (NISHIGAKI SATOSHI)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60126943

(2) 研究分担者

西谷 龍介 (NISHITANI RYUSUKE)
九州工業大学・工学研究院・教授
研究者番号：50167566

渡邊 晃彦 (WATANABE AKIHIKO)
九州工業大学・工学研究院・助教
研究者番号：80363406

(3) 連携研究者

山田 健二 (YAMADA KENJI)
石川工業高等専門学校・准教授
研究者番号：50249778
(H19：研究分担者)

碓 智徳 (IKARI TOMONORI)
宇部工業高等専門学校・准教授
研究者番号：40419619
(H19：研究分担者)