

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656034

研究課題名(和文) 表面修飾による酸化物最表面ハーフメタル性回復とスピン注入への応用

研究課題名(英文) Recovery of half-metallicity of oxide surfaces and its application to spin injection

研究代表者

倉橋 光紀 (Kurahashi, Mitsunori)

独立行政法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・主席研究員

研究者番号：10354359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ハーフメタル強磁性体は高いスピン依存伝導特性を実現する上で重要な材料であるが、表面界面でスピン偏極度が減少する問題点を抱えている。Fe₃O₄(100)最表面スピン偏極度が、水素終端により大幅に回復される現象を我々は報告したが、本計画ではこの現象をFe₃O₄(111)表面についても解析すること、および吸着分子への高いスピン偏極誘起に利用することを試みた。(111)表面スピン偏極はバルクと逆符号で水素終端効果がないこと、これは4配位のFeイオンで表面が終端されていることにより説明されることを示した。

研究成果の概要(英文)：Half-metallic ferromagnets are important materials in the field of spintronics, but the spin polarization at their surfaces or interfaces is usually much lower than 100%, causing the transport properties of the devices much lower than expected from the bulk spin polarization. We have previously reported that the surface spin polarization of Fe₃O₄(100) can be drastically improved by hydrogen termination. In this study, we analyzed this phenomena for an Fe₃O₄(111) surface and tried to utilize it for inducing high spin polarization to adsorbed molecules. We clarified that the spin polarization at the (111) surface is positive unexpectedly and is not improved by H termination. This would originate from the fact that the tetrahedrally-coordinated Fe terminates the (111) surface.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：薄膜表面・界面物性

キーワード：表面・界面物性 磁性 酸化物

1. 研究開始当初の背景

ハーフメタル強磁性体は、フェルミ準位でのスピン偏極度が 100% である材料を指し、高いトンネル磁気抵抗(TMR)比や半導体等への高いスピン注入効率を実現する上で欠かせない材料である。しかし、表面界面でスピン偏極度が低下するため、これを磁気デバイスとして利用した場合、理論から期待されるほど高いスピン依存伝導特性が得られない点が問題になっている。汚染・欠陥など非理想的界面状態がその原因となることは知られているが、表面界面が理想的なバルク終端面でも、電子状態が本質的にバルクと異なるために高いスピン偏極度が得られないケースもある。Fe₃O₄ はその代表例である。Fe₃O₄ はハーフメタル性と高いキュリー温度(858 K)を併せ持ち、ありふれた元素で構成されるため元素戦略的にも重要である。しかし、Fe₃O₄ を用い得られた TMR 比やスピン注入効率は 20% 程度と高くなく、界面第一層のスピン偏極度が本質的に低い可能性を示唆していた。しかし、通常の実験手法では表面第一層だけでなく、高いスピン偏極をもつ第 2 層以降も信号に寄与するため、最表面や界面第一層のスピン状態はよく分からない状況にあった。

一方、我々は表面敏感なスピン偏極準安定ヘリウム(He*)ビーム法を用い、Fe₃O₄(100)最表面スピン偏極が-5%程度と、理論予測されたバルクのスピン偏極に比べて遙かに低いこと、しかし表面を水素終端することにより、室温でも-50%以上に劇的に向上することを発見した。さらに理論計算は水素終端した表面が-100%のスピン偏極を示すことを明らかにした。[倉橋他, PRB81, 193402 (2010)]。しかし、この現象の起源は十分解明されておらず、また上記現象を利用した分子へのスピン偏極誘起の試みはなかった。

2. 研究の目的

本研究では、(1)上記最表面ハーフメタル性回復現象の面方位依存性を調べ、本現象をより詳しく理解すること、(2)上記現象を利用して吸着分子へ高いスピン偏極を誘起することを目標とした。

3. 研究の方法

三重項ヘリウム[以下 He*(1s)(2s), 励起エネルギー-19.8eV]の磁気量子数 Ms=1 の成分から構成されたビーム(スピン偏極 He*ビーム)を六極磁子法により生成し、表面スピン偏極計測に利用した。He*は表面真空側で殆ど 100%の確率で脱励起し、余剰エネルギーにより電子放出が起きる。このとき電子放出確率が He*と表面電子のスピンの向きに依存するので、このスピン依存を検出することにより最表面電子スピン状態に関する情報を得ることができる。

試料の磁化状態を定義する方法には、強磁性薄膜をパルス磁化して単一磁区状態を形

成する方法、強磁場を印加する方法の 2 通りがある。本研究では後者を採用した。強磁場法は、パルス磁化が困難なバルク単結晶試料表面の磁性計測も可能な点で大変有用である。例えば Fe₃O₄ の場合、(100)薄膜は MgO(100)基板の上に結晶性の良い薄膜を作製出来るが、(111)薄膜作製方法は良く確立されていない。また、薄膜試料には積層欠陥が存在するので、試料を飽和磁化できない問題もある。しかし強磁場法とバルク単結晶の利用により、この問題は解消できる。

市販の Fe₃O₄(111),(100)単結晶(サイズ 5x5x1mm)を実験に用いた。表面は Ne⁺スパッタリングと酸素雰囲気下でのアニーリングにより清浄化し、低速電子線回折とオージェ電子分光法により結晶性と組成を確認した。分子吸着実験の際、分子量が小さい分子の場合はガスをリークバルブから導入して低温試料に吸着させた。分子量の大きい分子は試料導入室でつぼからの蒸着により吸着させた。最表面スピン偏極は、試料法線方向に 4 テスラ強磁場を印加し、試料電流法により計測した。

4. 研究成果

(1)Fe₃O₄(111)表面スピン偏極と水素終端効果

He*照射時の電子収率のスピン非対称率を Fe₃O₄(100)および(111)表面に対して示す(図 1)。フェルミ面(E_F)近傍表面電子状態を含めたオージェ中性化過程により電子放出が起きる場合、その運動エネルギーは 14eV 程度である。従って、この試料電圧付近のスピン非対称率は、近似的に E_F スピン偏極度[P(E_F)]の逆符号に等しくなる[倉橋他, PRB, 81, 193402(2010)]。すでに報告したとおり、(100)表面では清浄表面のスピン偏極度は殆どゼロであるが、原子状水素の照射により大幅に増大する。これは水素終端面の P(E_F)が高い負

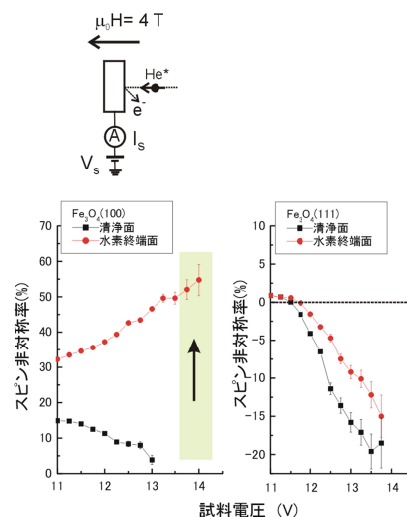


図 1: スピン偏極 He*ビームによる電子収率スピン非対称率の Fe₃O₄(100)および(111)表面に対する測定結果

値をとることを意味する。一方、(111)面では非対称率は負であるため、 $P(E_F)$ は正であることがわかる。(100)表面とは異なり、水素終端効果は殆ど見られない。

この結果を議論するために、第一原理計算を行った。 $Fe_3O_4(111)$ 表面の構造が重要になるが、終端面の構造については諸説があり、未だ確立されていない。バルク Fe_3O_4 には Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンが混在し、前者は 6 配位のサイト、後者は 4 配位のサイトに位置する。我々の(111)面の結果は、表面は 4 配位の Fe イオンにより終端されており、6 配位の Fe イオンは最表面には分布しないと仮定するとよく説明できる。

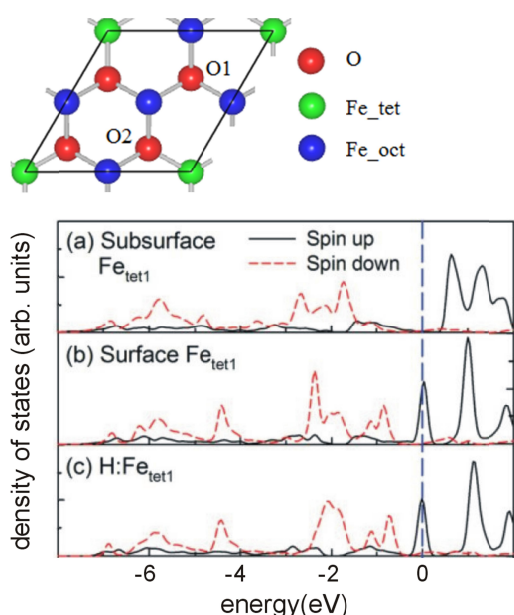


図 2 : 計算に用いた $Fe_3O_4(111)$ 表面の構造(Fe_{oct} は subsurface に位置)と 4 配位 Fe イオンの局所状態密度。

図 2 に表面の構造(top view)および各原子における電子状態密度を示した。 Fe_{tet} 、 Fe_{oct} はそれぞれ 4 配位、6 配位の Fe イオンに該当し、後者は subsurface に位置する。ここで 4 配位の Fe イオンの状態密度に着目する。バルク中の 4 配位 Fe イオンにおいては、 E_F 近傍の状態密度は殆どゼロである[図 2(a)]。これは Fe^{3+} というイオンの価数からも理解できる。一方、このイオンが最表面にある場合、 E_F 付近にピークが現れる[図 2(b)]。これは以下のように理解される。4 配位の Fe イオンは結晶内部では 4 個の酸素原子に取り囲まれているが、最表面では 3 個の酸素原子としか結合しておらず、本来結合に利用されるべき電子が余っている。この電子が占有されていない spin up バンドの一部を埋めたものと考えられる。この電子が He^* により検出されれば、 $P(E_F)$ は正になり、実験結果を説明する。

次に水素終端効果について議論する。 Fe_3O_4

の酸素には 2 種類あり、4 配位の Fe イオンと隣接していない O1 と、隣接している O2 がある。このうち表面状態由来の電子は O1 に分布する。従って、原子状水素は O1 を終端する。(111)面では 4 配位 Fe イオンが表面スピン偏極を支配するが、O1 は 4 配位の Fe イオンと隣接していない。従って、水素が O1 を終端しても、4 配位 Fe イオンの電子状態は大きく変化しない。一方、(100)表面では最表面に 6 配位の Fe イオンが分布し、隣接する O1 の電子状態が水素の影響を受けるために、劇的な水素終端効果が現れる。

過去の光電子分光測定で、 $Fe_3O_4(111)$ 表面に対して-80%という高い偏極度が報告されている。この結果は、光電子分光は表面敏感でなく数原子層領域の平均であることから理解できる。 Fe_3O_4 最表面スピン偏極は結晶内部と大きく異なるが、subsurface より深い領域のスピン偏極はバルクと殆ど同じである。(111)面では E_F 近傍に高い状態密度を持つ 6 配位のイオンは全て subsurface より深いところに位置し、バルク的である。これらが主に寄与するため、光電子分光で(111)面に対して高いスピン偏極度が観測されたものと考えられる。

(2)分子への誘起スピン偏極測定

分子を金属表面上に吸着させると、表面電子の一部が分子の非占有軌道に逆供与され、このような誘起準位が He^* (ペニングイオン化)により観測される。この電子状態を $Fe_3O_4(100)$ 表面上の吸着分子に対して観測することを試みた。CO、ベンゼン、ナフタレン、銅フタロシアニン、鉄フタロシアニンを吸着させた。しかし、 Fe_3O_4 上の吸着分子に対しては E_F 近傍の誘起準位が検出できなかった。金属表面とは異なり Fe_3O_4 表面では E_F 状態密度が低く、吸着分子との混成が弱いためと考えられる。水素終端により(100)表面ハーフメタル性を回復させ、分子の E_F 近傍に高いスピン偏極を誘起することを考えたが、この問題のため検出不可能であった。LSMO 等の酸化物を強磁性電極としたスピンバルブ素子の磁気抵抗測定が行われていることを考慮すると、磁気抵抗計測によりこの効果は検出できるかもしれない。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

X. Sun, S. D. Li, B. Wang, M. Kurahashi, A. Pratt, Y. Yamauchi : "Significant variation of surface spin polarization through group IV atom (C Si Ge Sn) adsorption on $Fe_3O_4(100)$ " Phys. Chem. Chem. Phys. **16**[1] (2014) 95-102 (査読有).

S. Entani, M. Kurahashi, X. Sun, Y.

Yamauchi, "Spin polarization of single-layer graphene epitaxially grown on Ni(111) thin film" Carbon **61** (2013) 134-139 (査読有).

X. Sun, S. Entani, Y. Yamauchi, A. Pratt, M. Kurahashi, "Spin polarization study of graphene on the Ni(111) surface by density functional theory calculations with a semiempirical long-range dispersion correction" J. Appl. Phys. **114**[14] (2013) 143713 [3 pages] (査読有).

A. Pratt, L. Dunne, X. Sun, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, "Energy-level alignment at the Alq3/Fe₃O₄(001) interface" J. Appl. Phys. **111**[7] (2012) 07C114 [3 pages] (査読有).

A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, D. Gilks and Y. Yamauchi, "Direct observation of a positive spin polarization at the (111) surface of magnetite" Phys. Rev. B **85** (2012) 180409 [4 pages] (査読有).

M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi
"Magnetic properties of O₂ adsorbed on Cu(100): A spin-polarized metastable He beam study" Phys. Rev. B **86**[24] (2012) 245421 [6 pages] (査読有).

[学会発表] (計 9 件)

A. Pratt, M. Kurahashi, Xia Sun, Y. Yamauchi, "Advances in the use of a spin-polarized metastable helium beam to characterize surface magnetic properties" 20th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, Adelaide 2014 /02/16-21

孫霞, 圓谷志郎, 倉橋光紀, 山内泰 : "磁性体に接する単層グラフェンのスピン偏極" 2013年真空・表面科学合同講演会, つくば, 2013/11/26-28

Andrew Pratt, Yu Jeong Bae, Xia Sun, 倉橋光紀, Nyun Jong Lee, Tae Hee Kim, 山内泰 : "有機半導体/酸化物界面における分子配向の温度依存性" Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting, 同志社大学, 2013/09/16-19 :

A. Pratt, M. Kurahashi, Xia Sun, Y. Yamauchi : "Tailoring surface properties for molecular spintronics" JSPS York-Tohoku Symposium on Spintronics, York, 2013/06/10-12

A. Pratt, M. Kurahashi, Y. Yamauchi : "Tailoring surface properties for molecular

spintronics" Invited seminar at ESWHA University Seoul Korea, Seoul, 2013/05/13

A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi : "Tailoring the spin polarization at the surface of Fe₃O₄" IUMRS-International Conference on Electronic Materials, Yokohama, 2012, 2012/09/23-28

A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi : "A spin-polarized metastable helium beam for organic spintronics" 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, London, 2012/09/10-13:

A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi : "Intrinsic spin polarity at the magnetite Fe₃O₄ surface" The 24th conference of the EPS condensed matter division, Edinburgh, 2012/09/02-07 :

A. Pratt, 倉橋光紀, 孫霞, 山内泰 : "Direct evidence for positive spin polarization at the Fe₃O₄(111) surface" 日本物理学会年次大会, 神戸, 2012/03/24-27

[産業財産権]
出願状況 (計 1 件)

名称 : オゾンビーム発生装置
発明者 : 山内泰、プラットアンドリュウ、倉橋光紀
権利者 : 物質・材料研究機構
種類 : 特許
番号 : 特開 2013-256398 号
出願年月日 : 2012/6/12
国内外の別 : 国内

[その他]
ホームページ等
http://samurai.nims.go.jp/KURAHASHI_Mitsunori-j.html

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

倉橋光紀 (KURAHASHI MITSUNORI)

物質・材料研究機構 極限計測ユニット

主幹研究員

研究者番号 : 10354359