

強磁場下偏極ヘリウムビーム法による Fe₃O₄ 最表面磁性計測

極限計測ユニット スピン計測グループ 倉橋光紀

1. 背景・目的

スピン偏極準安定 He ビームは最表面に極めて敏感なプローブであるが、本ビームを用いて通常行われるスピン偏極準安定脱励起分光実験は、電子エネルギー分析のため、磁場印加した試料に対して行うことができない。報告者は試料電流法を組み合わせることによりこの問題点を克服し、5テスラ強磁場下においてスピン偏極 He ビームによる表面磁性計測を行える装置を開発した[1,2]。これにより本ビームによる研究対象は、常磁性表面や残留磁化困難なバルク単結晶強磁性体にも拡張され、これまでにバルク単結晶 Fe₃O₄ 表面[3]、常磁性 Si(111)表面[4]、物理吸着酸素分子[5]の表面磁性に関して新たな知見を得た。以下、Fe₃O₄ 単結晶表面の磁性に関して得られた成果を述べる。

2. 研究成果

Fe₃O₄ は、理論予測されたハーフメタル性と高キュリー温度(858 K)のため、スピントロニクス応用への関心が持たれて久しい。しかし、Fe₃O₄ を用いて得られた磁気抵抗比やスピン注入効率は 30%程度にとどまる。一方、スピン分解光電子分光法(SPES)で観測されたフェルミ面スピン偏極度[P(E_F)]は(100)面で-50%程度、(111)面で-80%である。SPES は表面数原子層の平均情報を与える点、また表面2層目以降の電子状態は通常バルク的と予想される点を考慮すると、最表面層の P(E_F)はこれらの値よりかなり小さく、低いスピン依存伝導特性とも関連が深いと思われるが、最表面スピン偏極度は未だ明らかにされていない。

我々は強磁場下スピン偏極 He ビーム法を用い、Fe₃O₄ 表面第一層のスピン偏極度が結晶内部よりも遥かに低く、(100)面ではほとんどゼロ[2,3]、(111)面で予想外の逆極性となることを示した(図1) [3]。さらに劇的な水素終端効果を観測し、(100)表面スピン偏極は水素終端により室温でも50%以上に回復する点を見いだした[2]。一方、(111)面では水素終端によるハーフメタル性回復現象は観測されなかった[3]。

以上の結果は、Fe₃O₄ 終端面を考慮した第一原理計算により説明できる。Fe₃O₄ には2種類の Fe イオンが存在し、(100)面では6配位の Fe 原子[Fe(B)]が最表面に位置する(図2)。これに隣接する酸素原子には2種類あり(O1,O2)、O2 は表面下に位置する4配位の Fe 原子[Fe(A)]に接する。一方 O1 は Fe(A)と隣接しないため、真空側に広がる表面状態をもち、これが表面 Fe(B)原子の d 電子と混成して表面 Fe(B)原子のスピン偏極度を下げる。しかし、水素により O1 表面状態が終端されればこの混成が解消されるため、表面スピン偏極度はバルク値(-100%)まで回復する(図2)。

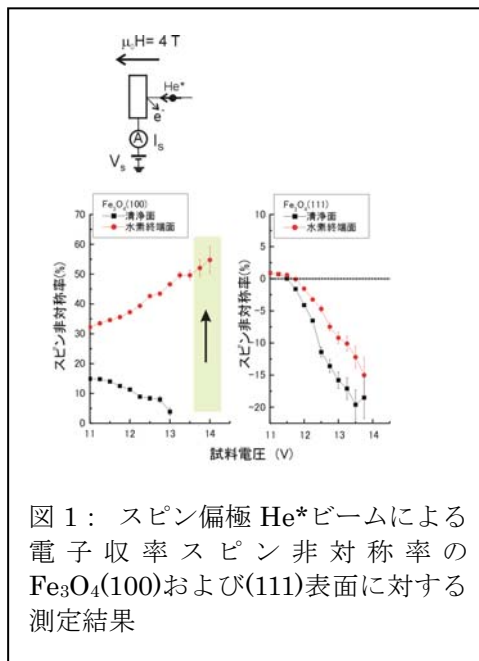


図1： スピン偏極 He*ビームによる電子収率スピン非対称率の Fe₃O₄(100)および(111)表面に対する測定結果

(111)表面の終端面には諸説があるが、本結果は Fe(A)終端を仮定すると説明がつく。バルク中の Fe(A)の価数は+3 で絶縁体的であるが、最表面には本来結合に使われるべき電子が余っており、これが spin up バンドの一部を埋める。本実験で観測された負のスピンの非対称率はこれにより説明される。(111)面では水素終端効果は観測されないが、水素が吸着するのは表面状態を有する O1 原子であること、O1 は Fe(A)と隣接しないことから理解できる。

過去の SPPEs 実験で Fe₃O₄(111)表面に対し-80%という高い偏極度が観測されている。この結果は、SPPEs は表面数原子層の平均を反映すること、4 配位の Fe イオンが最表面に位置することから理解できる。Fe₃O₄最表面スピン偏極は結晶内部と大きく異なるが、第2層目以降はバルク적이다。(111)面では伝導電子を有する 6 配位の Fe(B)原子は全て表面下に位置するため、その電子状態はバルク的で伝導電子スピン偏極度はほぼ-100%と予想される。これらが光電子分光スペクトルの P(E_F)を決定すると考えれば説明がつく。

3. 展望

最表面スピン偏極は表面第2層以下と大きく異なるため、特に酸化物のように原子層ごとにスピン偏極が全く異なる場合、最表面層と第2層を明確に分離できる計測が必要である。本手法はスペクトルの解釈が単純でない問題点もあるが、最表面の寄与を確実に分離できる点では SPPEs や X 線円二色性測定等より優れている。磁場印加できるメリットも大変大きく、構造の良く規定されたバルク単結晶試料を利用できる点は、測定上非常に好都合である。スピン偏極 STM と異なり凹凸の大きい試料の計測も可能のため、ナノ粒子薄膜など、多様な試料の最表面スピン偏極評価に本実験は役立つと予想される。

参考文献

- 1) M. Kurahashi, S. Entani and Y. Yamauchi, Rev. Sci. Instrum. 79, 073902 (2008);
倉橋光紀、山内泰, J. Vac. Soc. Jpn 52, 601 (2009).
- 2) M. Kurahashi, X. Sun, and Y. Yamauchi, Phys. Rev. B, 81, 193401 (2010).
- 3) A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, D. Gilks and Y. Yamauchi, Phys. Rev. B 85, 180409 (2012).
- 4) M. Kurahashi, A. Pratt and Y. Yamauchi, Surf. Sci. 605, 612 (2011).
- 5) M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi, Phys. Rev. B 86, 245421 (2012).

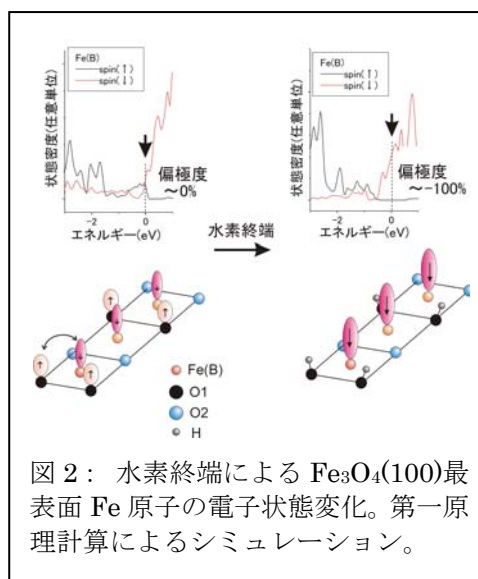


図 2：水素終端による Fe₃O₄(100)最表面 Fe 原子の電子状態変化。第一原理計算によるシミュレーション。

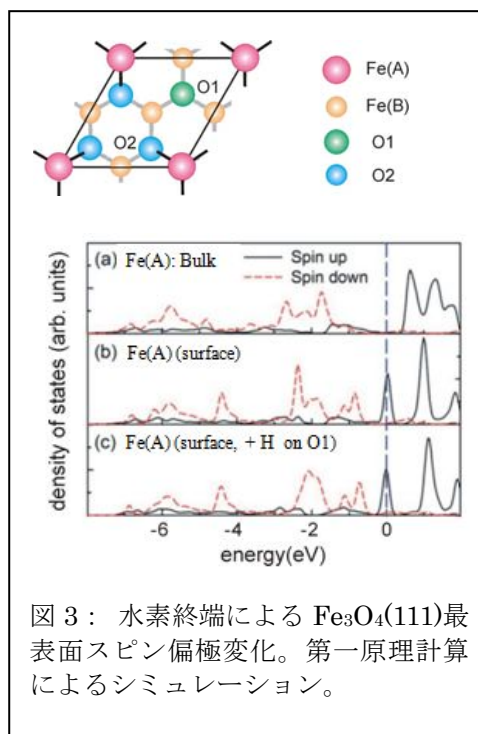


図 3：水素終端による Fe₃O₄(111)最表面スピン偏極変化。第一原理計算によるシミュレーション。