

論文の内容の要旨

論文題目 Electronic States and Magnetic structure of Fe_3O_4 (111) Surfaces
(Fe_3O_4 (111)表面の電子状態と磁気構造)

氏名 浅川 寛太

背景

Fe_3O_4 は磁性体として古くより知られており、触媒として用いられるほか、ハーフメタル(伝導電子が完全にスピン偏極している物質)であることが理論的に予測されているため、スピントロニクスへの応用が期待されている。また、 Fe_3O_4 は逆スピネル構造をとっており、FeにはFe(A)サイトとFe(B)サイトの二種類のサイトが存在している。 Fe_3O_4 は120KにてVerwey転移と呼ばれる金属-半導体転移を起こすことが知られている。Verwey転移のメカニズムは完全には解明されていないが、Fe(B)サイトで電荷秩序が発生するためであると考えられている。一方で、 Fe_3O_4 の表面の物性は未解明な点が多い。

Fe_3O_4 (111)表面では、バルクと異なりVerwey転移温度以上でもバンドギャップが開いているという報告がある[1]。また、本研究室で行った低速電子線回折の実験でも、Verwey転移温度で相転移を示すような変化は見られなかった。これらの結果から、表面ではVerwey転移がバルクと異なる温度で起きていると考えられる。電荷秩序に影響する要因としては、Fe(B)サイトの電子数が考えられる。そこで、表面のFe(B)サイトの電子数を制御することで表面でのVerwey転移の解明につながると考えた。本研究では、紫外光電子分光(UPS)で表面の電子状態を観測し、水素暴露による電子状態の変化を調べ、表面電子状態の制御を目指した。

また、 Fe_3O_4 ナノ粒子は、バルクより飽和磁化の値が小さいことや、バルクとは異なるスピン配列が存在することが知られており[2,3]、その原因として、表面特有の磁気構造が存在することが考えられているが、詳細は不明である。そこで、本研究では、内部転換電子メスバウアー分光法(CEMS)と核共鳴散乱法(NRS)を用いて Fe_3O_4 (111)表面の磁性を測定し、表面特有の磁気構造の存在を明らかにした。

Fe_3O_4 (111)表面の電子状態

STMの先行研究によると、スパッタ・アニール・酸素アニールを行った表面はFe(A)終端が

現れており、さらに室温で酸素暴露を行うと、表面に酸素の層が形成されることが知られている。ここでは、これを酸素終端と呼ぶ。本研究では紫外光電子分光 (UPS) を用いて、Fe (A) 終端、酸素終端表面の価電子帯の電子状態を測定した。

Fe(A)終端表面に水素原子暴露を行ったところ、仕事関数が減少したが、Fe (B) 由来である価電子帯トップの準位に変化は見られなかった。これは、水素は表面に吸着するが、電荷の移動は起こっていないということを意味する。これは、Fe (A) 終端では、水素が表面の Fe(A)あるいは酸素に共有結合的に結合することを意味している。

しかし、酸素終端表面に水素を暴露したところ、Fe (B) サイト由来のピーク強度が増加した。これは、酸素終端表面では、水素が表面に陽イオンとして吸着し、表面の Fe (B) に電子がドープされたことを意味している。

以上の結果から、Fe (A) 終端上では水素は共有結合的に、酸素終端上では水素はイオン結合的に吸着すると考えられる。また、今後、本研究で得られた Fe (B) 電子数の制御の手法を用いて、表面の Verwey 転移を制御することができると期待される。

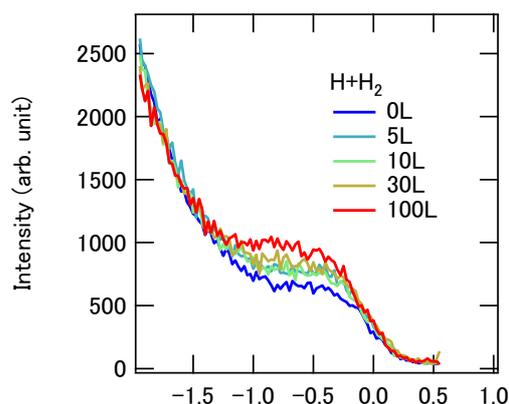


図 1 Fe₃O₄(111) 酸素終端表面の電子状態の、水素暴露による変化。

Fe₃O₄ (111)表面の磁気構造

Fe₃O₄はバルクではフェリ磁性体であり、Fe (A) と Fe (B) のスピンの向きが互いに反平行である。しかし、本研究で、内部転換電子メスバウアー分光法 (CEMS) の測定を行ったところ、B サイトの磁化方向が容易磁化軸から離れて面内方向を向いており、A,B サイトのスピンの向きが反平行からずれていることが分かった。その原因としては、表面特有の電子状態によって生じたジャロシンスキー-守谷相互作用のような表面特有の交換相互作用が存在する可能性が考えられる。

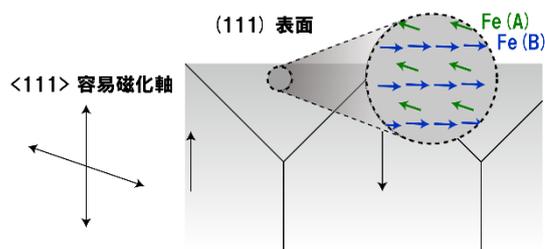


図 2 Fe₃O₄(111)表面の磁気構造

[1] K. Jordan *et al.*, *PRB* **74**, 085416 (2006)
 [2] K. L. Krycka *et al.*, *PRL* **113**, 147203 (2014)
 [3] E. Lima *et al.*, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **99**, 083908 (2006)