

## 水素吸着による $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面の局所電子状態変化の研究

### Study of local electronic states of $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ surface induced by hydrogen adsorption

樋浦諭志, 池内昭朗, Subagyo Agus, 末岡和久

Hokkaido University, Graduate School of Information Science and Technology,

°Satoshi Hiura, Akira Ikeuchi, Agus Subagyo, and Kazuhisa Sueoka

E-mail: hiura@nano.ist.hokudai.ac.jp

バルクのマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は、フェルミ準位近傍の電子状態のスピンの偏極度が-100%であることが理論計算により予測されており[1]、磁気トンネル接合素子の電極材料として期待されていた。しかし、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  薄膜を用いたデバイスでは期待された磁気抵抗比が得られず[2]、その原因として界面第一層のスピンの偏極度がバルクに対して低いことが考えられる。実際、界面第一層を議論する出発点となる清浄  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  最表面のスピンの偏極度は-5%未満であることが報告されている[3]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  をスピントロニクスデバイスへ応用するためには、最表面のスピンの偏極度を-100%に近づけるための制御指針を見出す必要がある。一方、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  表面に水素を吸着することでスピンの偏極度が-50%まで向上することが最近明らかになった[3]。しかしながら、スピンの偏極度が変化するメカニズムは未解明であり、また水素吸着  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  表面の局所電子状態に関する実験的知見はない。本報告では、走査トンネル顕微/分光 (STM/STS) 測定により水素吸着  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  表面の電子状態を原子レベルで調べ、スピンの偏極度が変化する要因について議論する。

本実験には Omicron 社製の室温超高真空 STM システム (背景真空度:  $5.0 \times 10^{-9}$  Pa) を用いた。酸素雰囲気中 ( $7.0 \times 10^{-5}$  Pa) で  $\text{MgO}(001)$  基板上に鉄を蒸着することにより、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  薄膜を 20 nm エピタキシャル成膜した[4]。成膜後、STM 測定による表面の原子構造観察、ロックインアンプを用いた電圧変調による STS 測定により表面の局所電子状態を取得した。

$\text{Fe}_3\text{O}_4(001)(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  再構成表面には非等価な 2 つの O 原子、 $\text{O}_N$  と  $\text{O}_W$  が存在する (N、W はそれぞれバルクに対して O 原子間距離が小さい、大きいことの意)。H 原子は  $\text{O}_N$  のみと結合し、OH 基の生成により隣接する 2 つの Fe 原子 ( $\text{Fe}_B$ ) の電子状態が変化することで、STM 像で明るい輝点として観察される (Fig. 1(a))。また、 $\text{O}_N$  は  $\text{O}_{N1}$  と  $\text{O}_{N2}$  に分類でき、理論計算によれば H 原子が結合する  $\text{O}_N$  サイトには優先性が存在することが予測されていた[5]。しかしながら、単一水素吸着  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  表面の高分解 STM 像から H 原子の吸着サイト選択性について詳細に調べ

(Fig. 1(b))、これらの 2 種類の  $\text{O}_N$  サイトがほとんど等価な吸着サイトであることを初めて明らかにした[4]。さらに、水素吸着の寄与を受けていない(X)、受けている(Y)、それぞれの  $\text{Fe}_B$  の電子状態を明らかにするため、各サイトで STS 測定をおこなった (Fig. 2)。その結果、水素吸着により  $\text{Fe}_B$  のエネルギーギャップが減少することを観測した。このフェルミ準位近傍の電子状態密度の増加が表面電子状態のスピンの偏極度を変化させる要因である可能性がある。

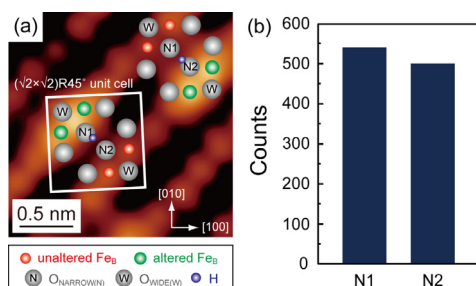


Fig. 1 (a) High-resolution STM image. (b) Numbers of hydrogen atoms adsorbed on each adsorption-site counted from STM images.

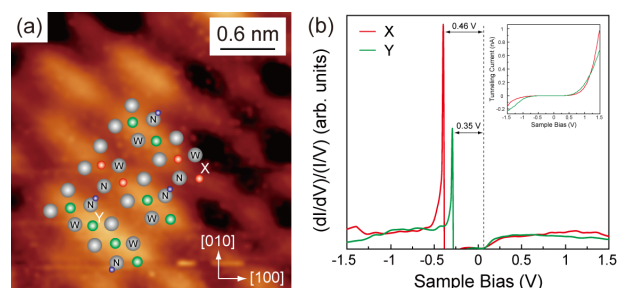


Fig. 2 (a) High-resolution STM image showing two types of  $\text{Fe}_B$  atoms. (b) Averaged normalized  $dI/dV$  spectra measured on two  $\text{Fe}_B$  sites shown in (a).

- [1] A. Yanase *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 312 (1984). [2] G. Hu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 276601 (2002).  
 [3] M. Kurahashi *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 193402 (2010). [4] S. Hiura *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **12**, 26 (2014). [5] N. Mulakaluri *et al.*, J. Phys. Chem. C **116**, 16447 (2012).