マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度*

永井 滋一*1・畑 浩一*1・岡田 守弘*2・三村 秀典*2

Spin Polarization of Field-emitted Electrons from Single-crystalline Magnetite Whisker

Shigekazu NAGAI*1, Koichi HATA*1, Morihiro OKADA*2 and Hidenori MIMURA*2

*1Graduate School of Engineering, Mie University, 1577 Kurima-Machiya, Tsu 514-8507, Japan

*2Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, 432-8011, Japan

(Received November 11, 2011, Accepted May 29, 2012)

We observed the Verwey transition, metal-insulator transition, in a spin-polarization of field-emitted electrons from a topmost surface of a $\langle 110 \rangle$ -oriented magnetite whisker by means of field-emitted electron polarimetry. Raising temperature of the whisker to about 120 K, the polarization of field-emitted electrons increased from 4 to 11% with a rotation of its direction. The rotation angle corresponds to a change of magnetic easy axis from $\langle 001 \rangle$ to $\langle 111 \rangle$ direction caused by the Verwey transition. At magnetite temperature of 40 K, the spin polarization was sensitive to increase of the applied field. Eventually, the direction of spin polarization reversed, which can not be explained taking in to account conventional free electron model. These results reveal that the Verwey transition occurs even at a surface as well as in a bulk and that the energy width and level of t_{2g} band become narrower and lower than that of bulk.

1. はじめに

今日まで、電子がもつ“電荷”と“スピン”を利用した研究分野は、それぞれ電子工学と磁気工学として独自に発展してきた。最近ではスピンを積極的に活用する研究が盛んに行われている。電子がもつ電荷とスピンの自由度を、新規電子デバイスの動作や材料物性制御に応用するスピントロニクス分野が注目されている。スピントロニクス分野では、フェルミ準位でのスピン偏極度が高い磁性体材料の探索が進められている。また、GMR/TMR素子の小型化が進むにつれ、超高密度記録媒体の開発を目的に、スピンの熱揺らぎによる超常磁性効果を克服した磁性体微粒子の研究が活発に行われている¹⁾。

スピントロニクス分野での基盤材料は、高スピン偏極度を有する強磁性体であり、特にフェルミ準位でのスピン偏極度が100%であることが理論予測されているハーフメタル強磁性体である。ハーフメタル強磁性体は、1983年に、R. A. de Groot らによって理論予測された材料であり、そのバンド構造の模式図を Fig. 1 に示す^{2,3)}。ハーフメタル強磁性体のバンド構造は、アップスピンバンドが金属的で、ダウンスピンバンドは半導体的であるために、フェルミ準位でのスピン偏極度が100%となる。典型的なハーフメタルとして、ホイスラー合金 (Co_2MnSi , NiMnSb , etc.)^{4,5)}、遷移金属酸化物 (CrO_2 , Fe_3O_4)⁶⁻⁸⁾、閃亜鉛鉱型構造化合物 (MnAs , VAs)⁹⁾などが挙げられる。これらのバルク中でのバンド構造が、第一原理計算によってハーフメタルであることが理論予測されており、実験的にも検証されている¹⁰⁾。一方で、表面におけるスピン偏極度は、TMRへの応用の際に重要となり、1-2節で述べる表面スピン評価手法を用いて測定されている。

Fig. 1 Band structure of half-metallic ferromagnets. In this case, up-spin and down-spin bands have metallic and semi-conductive property, respectively.

しかしながら、スピン分解光電子分光法による偏極度測定などでは、必ずしも高い偏極度が得られておらず、表面および界面で偏極度が低下することが示唆されている。

上記のように、スピントロニクス分野の進展には、ナノスケールでの表面構造と電子スピン状態評価が必要不可欠である。この要請に対して、原子あるいはナノスケールでのスピン状態評価手法が開発されてきた。その例として、スピン偏極走査トンネル顕微鏡法 (Spin-polarized Scanning tunneling microscopy: SP-STM)¹¹⁾、スピン偏極走査型電子顕微鏡^{12,13)}、スピン偏極低速電子顕微鏡法¹⁴⁻¹⁶⁾、スピン分解光電子分光法¹⁷⁾等が挙げられる。これらの手法のほとんどが一次ビーム (電子・光子・準安定原子) を試料に照射して、スピン物性情報を得ている。そのため“最表面”のスピン分析が可能な手法は、SP-STMに限られる。そこで、本研究では、固体の最表面から直接電子が取り出される電界放出現象に着目し、そのスピン偏極度を測定する表面評価装置開発に着手してきた。

* 平成23年11月17日 第52回真空に関する連合講演会で発表

*1 三重大学大学院工学研究科 (〒514-8507 三重県津市栗真町屋町1577 三重大学工学部電気電子工学科)

*2 静岡大学電子工学研究所 (〒432-8011 静岡県浜松市城北区3-5-1)

2. マグネタイト Fe_3O_4 の物性

2.1 マグネタイト Fe_3O_4 の磁気特性

ハーフメタル特性が理論予測されている材料の一つとして、マグネタイト (Fe_3O_4) が挙げられる¹⁸⁾。マグネタイトは人類が初めて手にした磁性体であり、古くから研究されているが、ハーフメタル特性を有する材料であることが示唆されたのは、この20-30年の間である。マグネタイトの結晶構造は格子定数 $8.4 \text{ \AA}$ の逆スピネル構造であり、酸素イオン (O^{2-}) を頂点とした正四面体の中心位置は A-site と呼ばれ、三価の鉄イオンのみが配置される。一方、 O^{2-} を頂点とした正八面体の中心位置は B-site と呼ばれ、二価あるいは三価の鉄イオンが配置される。A-B site 間の鉄イオンの磁気モーメントは、酸素イオンを介した超交換相互作用によって反平行となる。A-site と B-site の Fe^{3+} の磁気モーメントは打ち消し合い、正味の磁気モーメントとしては、 Fe^{2+} のものだけが残る。

Fe^{2+} イオンは Fe^{3+} イオン・余剰電子のペアと考えることができ、マグネタイトの電気伝導は、B サイトの Fe^{2+} に含まれている余剰電子が B サイト間でホッピング伝導することによって由来する。B サイトに配置される鉄イオンを Fe^{2+} と考えた場合、 $3d$ 軌道に収容されたすべての電子スピンは揃う。そのため、ホッピング伝導する余剰電子は、二重交換相互作用により、スピンを固定したまま伝導する方がエネルギー的に得をする。したがって、二価イオンに含まれる余剰電子は、ダウンスピンバンドに収容されて、フェルミ準位にバンドを形成する。この考察から、マグネタイトがハーフメタルであることが第一原理計算によって裏付けられている¹⁸⁾。

2.2 マグネタイト Fe_3O_4 の Verwey 転移

マグネタイトは、ハーフメタルであると理論予測されるより以前に、低温で特異な金属-絶縁体転移を示す材料である事が知られていた。1939年 E. J. Verwey は、マグネタイトの電気抵抗の温度依存性について報告した¹⁹⁾。その結果、電気抵抗が 117 K 以下で急激に増加することを見出した。また、マグネタイトの磁化も低温で急激に低下することが観測されている。これらの実験結果は、一般的な電気伝導と磁性体の理論に反する現象であり、物理学の観点において非常に興味深い。後に Verwey は、規則-不規則変態のモデルを提案した^{20,21)}。転移温度以上の原子配列は不規則となる。なぜなら、熱エネルギーを得た余剰電子が B-site の鉄イオン間を自由にホッピング伝導するため特定のサイトに局在せず、それぞれの鉄イオンの価数は定まらないためである。一方、転移温度以下では、B site の鉄イオンは規則的に配列する。なぜなら、余剰電子は熱エネルギーを失い、特定のイオンサイトに局在するからである。Verwey は、低温で Fe^{2+} と Fe^{3+} が交互に配列し、これに伴う立方晶から斜方晶への構造相変態モデルを唱えた。後の核磁気共鳴法や中性子回折²²⁾の実験結果によって、Verwey が提唱した Fe^{2+} と Fe^{3+} の交互配列モデルは否定された。しかしながら、マグネタイトの Verwey 転移の起源を電荷の秩序化とするのは、原子配列は否定されているものの、現在まで最も有効なモデルであ

る。

近年、スピン分解光電子分光法²³⁻²⁶⁾によって、電荷の配列とスピン分解された電子構造の詳細を直接示すことが可能になってきた。しかし、Verwey 転移の起源とイオン配列のモデルの統一的な理論の確立には至っておらず、未だに議論の最中である。

3. 試料作製とスピン偏極度評価装置

3.1 マグネタイトウィスカー陰極の作製²⁷⁾

本研究で、試料として用いたマグネタイトウィスカーの生成と陰極作製技術について述べる。生成方法は簡便で、ステンレス基板 (SUS306) を、あらかじめ混合したプロパンと酸素の混合火炎をマイクロトーチから照射し、熱電対でモニタしながら 900°C を超えないように、大気中で20分間熱酸化させる。その結果、火炎照射した面の反対側に、マグネタイトウィスカーが生成される。Fig. 2 に、マグネタイトウィスカーが生成された基板のSEM像を示す。基板には、ウィスカー状と粒子状の生成物が存在し、マグネタイトウィスカーは、直径30-200 nm 程度の四角柱状あるいは円柱状である。

生成されたマグネタイトウィスカーを結晶構造解析および組成分析するために、試料基板に酢酸セルロースのフィルムを押しつけて、マグネタイトウィスカーを採取した。採取したマグネタイトウィスカーを銅メッシュ台に取り付け、加速電圧200 kV の透過電子顕微鏡 (HF-2000, 日立製作所社製) に導入して、透過電子顕微鏡 (TEM) 像、電子回折パターンを取得した。Fig. 3 の左図は、マグネタイトウィスカーのTEM像であり、これに付した A, B, C 点での電子回折パターンを右に示している。ウィスカー全体にわたって明瞭なスポットを示す電子回折パターンが観測され、そのパターンはウィスカー全域に亘って変化は観られず、ウィスカーが単結晶であることが判る。また、Fig. 4 に、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) スペクトルと EDX スペクトルから算出した組成比を示す。EDX スペクトルに観られる Cu 原子は、ウィスカーを保持する銅メッシュに起因している。したがって、ウィスカーを構成する元素は、主に Fe と O であり、数%の Mn を含んでいることを示している。

電子回折パターンと EDX による組成分析結果から、ウィスカーがマグネタイト (Fe_3O_4) であることを以下のように

Fig. 2 SEM image of magnetite whiskers on a stainless steel substrate. Typical diameter of whisker is range from 30 to 200 nm.

Fig. 3 TEM image of a magnetite whisker and diffraction patterns obtained at points in TEM image. Three diffraction patterns indicate that the magnetite whisker is single crystalline along with a direction of $\langle 110 \rangle$.

Fig. 4 EDX spectrum obtained with the magnetite whisker. An inserted table indicates the ratio of concentration of dominant elements.

同定した。まず、ウィスカーは単結晶であり、その構成元素は鉄と酸素であるので、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 のいずれかであることが推定される。ここで、ウィスカーを構成する元素の割合が、31.36%の鉄と64.58%の酸素であるため、 FeO は除外される。次に、電子回折パターンから Fe_2O_3 か Fe_3O_4 を判定する。マグネタイト[111]方向からの回折パターンのシミュレーション結果と得られた電子回折パターンを比較した。その判定基準は、 Fe_2O_3 からの電子回折では強度の弱い(110)スポットが観察され、 Fe_3O_4 では(110)スポットは位相差が半波長に相当する(220)面の散乱波と打ち消しあって消滅する。Fig. 3 右図の中央の(000)スポットと最隣接スポットから見積もられた面間隔は2.98 Åであった。したがって、作製されたウィスカーは、マグネタイト Fe_3O_4 で $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた単結晶であることを示している。

集束イオンビーム (FIB) 装置 (FB-2000A, Hitachi Ltd.) を用いたマイクロサンプリング法を用いて、単一マグネタイトウィスカーを抽出し、タングステン針先端に取り付けたエミッタ作製を行った。Fig. 5 に作製された単一マグネタイトウィスカー試料のSEM像を示す。

Fig. 5 SEM image of a single crystalline magnetite whisker mounted on an etched tungsten wire.

3.2 電界放出電子スピン分光装置

電界放出電子のスピン偏極度測定のため、電界放出顕微鏡 (FEM) の後段に電場磁場重畳 90° セクター型スピン回転器²⁸⁾と小型の Mott 散乱スピン検出器²⁹⁾を搭載した電界放出電子スピン分光装置を独自開発した。開発した評価装置の概略図を Fig. 6 に示す。評価装置は試料準備室と測定室の2室で構成されており、 3×10^{-8} Pa まで超高真空排気された測定室を大気開放することなく試料交換が可能である。

エミッタ試料は、ホルダに搭載され、38 K まで冷却可能なクライオスタットのコールドヘッド先端に取り付けられている。試料ホルダ直下に、金鉄-クロメル熱電対が設けられており、熱起電力をデジタルマルチメータ (Keithley 2000, Keithley 社製) で測定する。その測定値は、GP-IB (General Purpose Interface Bus) 接続されたコンピュータに送信され、熱起電力表に基づいて温度に換算する。温度調節は、ホルダ直上のセラミックヒータによって行われる。エミッタ試料の50 mm 前方に、中央に $\phi 4$ mm のプローブホールが開けられた蛍光スクリーンが設置されている。電界放出顕微鏡により試料表面の状態を観察しながら、プローブホールを通過した電子線の偏極度測定が可能となっている。

一般に、Mott 散乱を用いたスピン検出器では、電子線の入射軸と平行なスピン偏極度の測定はできない。そのため、3 軸あるスピンの全方向成分を検出するために、電場・磁場重畳型スピン回転器を新規作製した。前段レンズを蛍光スクリーン背面に搭載し、放射状に広がる電子線を絞ることで、後段への輸送効率向上を図った。次に、セクター型スピン回転器の前段および後段に、電子軌道を精密調整するための偏向器と非点補正器を兼ねた二段の八極子があり、静電レンズの第一電極に組み込んだ。またスピン回転器後段の静電レンズ系は、電子線を Mott 検出器へ効率良く輸送するために搭載した。

本スピン回転器は、電子線の軌道半径を50 mm とし、20 mm のポールピースのギャップに球面電極を挿入した構造である。また、電子線のエネルギー分解機能を付与するために、ポールピースを加速電圧上にフローティングできるように作製した。スピン回転角は、印加した磁場のみで決定され、電場からは影響を受けない。したがって、電場のみによる偏向であれば、スピンは回転しないが、磁場のみで電子軌道を 90° 偏向すれば、スピン回転角は 90° となる。スピンベクトルを任意の角度に回転させるためには、 90° 偏向にさせる

Fig. 6 Schematic diagram of a field emission microscope equipped with 90° sector type spin rotator and retarding type spin polarization analyzer.

ために必要なローレンツ力が、一定になるように電場と磁場を重畳させればよい。

我々は、スピン検出器として Mott 散乱検出器を採用した。その理由は、技術的蓄積があり、ターゲットの取り扱いが比較的容易であるためである。±X 方向、±Y 方向で検出された電子数を N_{+X} , N_{-X} , N_{+Y} , N_{-Y} とすると各方向の検出電子数の非対称度 A_X , A_Y はそれぞれ

$$\begin{aligned} A_X &= \frac{N_{+X} - N_{-X}}{N_{+X} + N_{-X}} \\ A_Y &= \frac{N_{+Y} - N_{-Y}}{N_{+Y} + N_{-Y}} \end{aligned} \quad (1)$$

で求められ、ターゲット平面内での検出電子数の非対称度 A は次式で与えられる。

$$A = \sqrt{A_X^2 + A_Y^2} \quad (2)$$

A とスピン偏極度 P には以下の関係がある。

$$P = \frac{1}{S_{\text{eff}}} A \quad (3)$$

また、スピンにのみ依存した非対称度は、装置に起因する非対称度 A_i を差し引くことで得られ、偏極度は

$$P = \frac{1}{S_{\text{eff}}} (A - A_i) \quad (4)$$

となる。 A_i は、参照試料であるタングステンエミッタを用いて測定された非対称度である。ターゲット平面内のスピン偏極度 $|P|$ は、X 方向、Y 方向のスピン偏極度をそれぞれ P_X , P_Y とすると

$$|P| = \sqrt{P_X^2 + P_Y^2} \quad (5)$$

となる。+X 方向を基準として偏極方向 α は

$$\alpha = \arctan \frac{P_Y}{P_X} \quad (6)$$

で与えられる。シャーマン関数は、実際の装置条件、散乱電子の取り込み立体角、非弾性散乱、ターゲット膜厚、加速電圧などによって決定される装置定数であり、これを実効シャーマン関数 S_{eff} と呼ぶ。本装置の実効シャーマン関数には、同型検出器で我々と同様の実験条件、すなわちターゲット材料が金であり、加速電圧が +25 kV、エミッタへのバイアス電圧と阻止グリッドへの印加電圧との差で与えられるエネルギー損失幅が 600 eV の条件で K. Iori が報告した 0.15³⁰⁾ を用いて、(5) および (6) からスピン偏極度および偏極方向を見積もった。

4. マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度

4.1 偏極度の安定性³¹⁾

スピン偏極度の温度依存性の測定では、40 K から 300 K の温度範囲の測定に約 2~3 時間程の測定時間を要するので、偏極度の安定性を確認する必要がある。マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度における Verwey 転移を述べる前に、室温における安定性について述べる。まず、室温におけるマグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度の時間依存性を **Fig. 7** に示す。測定時の全電流は 0.5 nA であった。図中の○は偏極度の値を示しており、△はエミッタ軸に対して垂直な面内成分の偏極度の方向、偏極ベクトルの方位角は -30° であり、時間に対して安定であった。偏極度の値は測定開始約 50 分間で、20% から 15% まで減少したが、その後 150 分間、標準偏差 2.1% で安定であった。

4.2 電界放出電子のスピン偏極度における Verwey 転移観測³¹⁾

マグネタイトの Verwey 転移は、バルクに対する電気伝導

あるいは磁化のようなマクロスコピックな測定に対して見出されている。Verwey 転移の起源は、Fermi 準位にある t_{2g} 軌道電子が転移温度以上でホッピング伝導し、B site の鉄イオンの規則-不規則配列に起因した構造相転移であると考えられている。しかしながら、表面における Verwey 転移に関する知見は乏しく、電子状態変化に起因するのかは明らかでない。そこで本研究では、真の最表面における Fermi 準位近傍の電子が優先的に放出される電界放出現象に着目し、Verwey 転移と Fermi 準位近傍のスピンの状態の相関を解明しようと試みた。温度上昇に伴う、表面 Fermi 準位近傍のダウンスピンをもつ t_{2g} 軌道電子の優勢的な電界放出の有無を調査するため、マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピンの偏極度を 40~300 K に亘って測定した。

電界放出電子のスピンの偏極度測定は、Fig. 8 に示した FEM 像中の円で囲まれた電子放出サイトに対して、加速電圧 800 V、全放出電流 6 nA の条件下で行われた。Fig. 9 の横軸はエミッタの温度を示し、○はスピンの偏極度の値を、▲は Fig. 8 の FEM 像の右水平方向を基準として偏極ベクトルの方位角を示している。試料は、40 K から 1~3 K/min で昇温され、全測定時間は約 2 時間である。Fig. 9 において、測定を開始した 40 K での偏極度は 2~5% であったが、130 K 付近から偏極度が増加し始めた。その後、250 K まで偏極度は増加し 10~15% で一定となった。

電界放出電子のスピンの偏極度は、固体表面のフェルミ準位近傍のスピンの偏極度に比例する。Gd と EuS 薄膜からの電界放出電子の偏極度では、温度上昇に対して偏極度が低下することが報告されている。一方で、温度上昇に伴って、マグネ

Fig. 7 Time trace of spin polarization of field-emitted electrons from magnetite whisker under condition of room temperature and emission current of 0.5 nA.

Fig. 8 FEM image of magnetite whisker. A measurement of spin polarization was carried out with encircled emission site.

タイトウィスカーからの電界放出電子のスピンの偏極度が高くなる本実験結果は、一般的な強磁性体でみられる温度の 3/2 乗で磁化が減少する Bloch 則とは異なる特性を有していること示しており、Verwey 転移に起因してマグネタイトの磁化が温度上昇に伴って増加する結果と類似する。ゆえに、電界放出電子を支配する Fermi 準位近傍の電子は、Verwey 転移に寄与していることが示された。

一方、温度上昇に伴った偏極度の増加傾向は、磁化の温度依存性と一致しているが、一次相転移である Verwey 転移に対して、偏極度に観られた転移は二次相転移であった。二次相転移は、生成されたマグネタイトに含まれる不純物に起因すると考えられる。各種不純物 M (M=Li, Ni, Co, Cr, Al, Ti, Mg, Zn or Ga) を含んだ $\text{Fe}_{3-δ}\text{M}_δ\text{O}_4$ では、二次相転移及び転移温度の増減をもたらす^{32,33}。加えて、表面効果によって、Verwey 転移は二次相転移として観測されたとも考えられる³⁴。マグネタイトウィスカーに含まれる不純物である数%の Mn によって、電界放出電子のスピンの偏極度における Verwey 転移が二次相転移となったと考えられる。

Fig. 10 にエミッタ温度に対するスピンの偏極度の全方向成分測定結果を示す。図中の○はエミッタ軸に垂直な方向成分 (X-Y) のスピンの偏極度であり、▲はエミッタ軸成分 (Z) を示している³⁵。X-Y 成分の偏極は、40 K で 3~4% であ

Fig. 9 Temperature dependence of the spin polarization of field emitted electrons from magnetite whisker. ○ and ▲ indicate spin polarization and polarization direction with respect to X direction.

Fig. 10 Emitter temperature dependence of spin polarization of field emitted electrons from the magnetite whisker. Closed triangles (▲) indicate Z-component. Open circles (○) indicate X-Y plane components perpendicular to emitter axis.

り、温度上昇に伴って偏極度は増加し、室温にて11%になった。Verwey 転移に起因すると考えられる偏極度の増加が観測された。一方で、偏極度のZ方向成分の値は、全温度領域に亘って5%以下であった。スピン偏極度の方向が形状磁気異方性で決定されるなら、Z軸方向成分の偏極度が優勢的であると考えられる。面内成分の偏極度が優勢的であるので、偏極度の方向は結晶磁気異方性によって決定されていることが示唆される。

Fig. 11に、Fig. 10で示した偏極度の方向を温度に対してプロットした結果を示す。Fig. 11(a)は極角 θ を示し、(b)は方位角 ϕ を示している。偏極度の極角は、温度上昇に伴って、 -43° から -83° の推移しており、面内成分に偏極方向が変化していることを示している。一方、方位角 ϕ に関しては、低い偏極度による誤差が大きいものの、 $45 \pm 15^\circ$ の回転が生じている。

エミッタ軸がマグネタイトの $\langle 110 \rangle$ 方向であることを、結晶軸決定の手がかりとする。マグネタイトの磁化容易軸はVerwey 転移温度より高温で $\langle 111 \rangle$ であり、低温では $\langle 100 \rangle$ 方向である³⁶⁾。Fig. 11(c)は、転移前後の磁化容易軸の変化を、エミッタ軸である $\langle 110 \rangle$ に垂直な(001)面と $\langle 110 \rangle$ 方位から示した図であり、それぞれFig. 11(a), (b)に示した極角と方位角の変化に対応する。エミッタ軸に対応する $\langle 110 \rangle$ と磁化容易軸に等価な $\langle 001 \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ のなす角を求めると、低温で偏極度の方向が $\langle 100 \rangle$ に対応し、高温で $\langle 111 \rangle$ 方向に転移するならば、 θ は 45° , ϕ は 35.2° 同時に回転する。温度上昇に伴う偏極度の回転は、マグネタイトのVerwey 転移に伴って磁化容易軸が $\langle 001 \rangle$ から $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向に移ったためであることが示唆された。

電界放出エミッタ表面に印加される電界強度は、曲率半径 r 、印加電圧 V として、表面での印加電界 E は、 $E = V/kr$ で与えられる。マグネタイトウィスカーでは、曲率半径はSEM 像から計測され、印加電圧は実験的に決定される。エミッタの構造に起因する電界増強因子 k の値を決定すること

Fig. 11 Temperature dependences of direction of spin polarization. (a) Polar angle with respect to Z-axis. (b) Azimuthal angle with respect to X-axis. (c) Schematic diagrams of magnetic easy axis below and above Verwey point with respect to the $\langle 110 \rangle$ -direction of the emitter axis, which are viewed from (001) and (110) plane.

は出来ないが、マグネタイトウィスカーの形状が相似であることを基に一定であると仮定して、曲率半径47~71 nmの試料を用い、40 Kでの偏極度を印加電界に対してプロットした結果をFig. 12に示す。ここで、偏極度の方向反転が生じた際には、負の値としてプロットしている。低温でのスピン偏極度は、わずか20%程度の印加電界の変化に対して単調に減少した。また、曲率半径65, 71 nmの試料では、印加電界の増加によって、スピン偏極度の方向が反転した。

4.3 マグネタイト表面でのスピン状態に対する考察

前節で得られた結果を基に、マグネタイト表面でのVerwey 転移のモデルを考察する。マグネタイトからの電界放出電子のスピン偏極度は、室温にて14%程度と低い値であった。マグネタイトのハーフメタル特性の起源は、八面体配置された酸素イオンによって形成される結晶電場による t_{2g} 軌道準位の分裂であり、その励起エネルギーはバルクで2 eVにもなる。バルクの電子状態を基にして、フェルミ準位から2 eVまでの電子がダウンスピンバンドであれば、電界放出電子のスピン偏極度は100%となることは容易に推測される。しかし、本研究で得られた電界放出電子のスピン偏極度は~14%と低いので、Fig. 13に示すように、表面ではエネルギー準位の差は2 eVに達していないと考えられる。なぜなら、表面では三次元周期構造が欠如しているので、 t_{2g} の軌道分裂は弱められて、アップスピンの最高占有準位と同程度になると考えられる。その結果、ダウンスピンとアップスピンのエネルギー差は小さく、アップスピンとダウンスピンバンドの電子が、同程度放出電流に寄与し、スピン偏極度は低くなると考えられる。しかし、P. Farago³⁷⁾らが提唱した自由電子モデルを用いた電界放出電子の偏極度は、印加電

Fig. 12 Field dependences of spin polarization at 40 K.

Fig. 13 A model for band structure of magnetite at topmost surface. The electrons energy of t_{2g} orbit is predicted to be lower and band width of it to be narrower than band structure of bulky magnetite.

界 F , 仕事関数 ϕ , アップスピンとダウンスピンのエネルギー差 $2\Delta E$ として次式で与えられる.

$$P \propto \frac{\Delta E \sqrt{\phi}}{F} \quad (7)$$

この式は, 正の値をとり, 印加電界 F に対してスピン偏極度が 0 になることはあっても, 反転することはない. 本研究で得られた電界に対するスピン偏極度の測定結果に矛盾が生じる. そのため, バンド幅の広い自由電子モデルは, 両スピンに同様に適用できず, “電界放出に寄与するアップスピンバンド幅がトンネル電子のエネルギー幅と同様に狭い”と考えられる. 電界が低い場合には, t_{2g} 軌道のダウンスピンが優先的に放出される. 一方, 電界が高くなるに従って, アップスピンの放出電流への寄与が増加し, t_{2g} 軌道からの電子放出は供給飽和となると考えられる. また, 温度に対する偏極度については, 表面においても t_{2g} 準位の電子状態が, マグネタイトの Verwey 転移に伴って大きく変化する. Verwey 点以下では t_{2g} 準位の余剰電子は B サイトに規則的に局在し, アップスピンのバンドギャップが大きくなり Fermi 準位をまたぐので, ハーフメタル性が損なわれ, 放出電子の偏極度は減少したと考えられる.

5. ま と め

$\langle 110 \rangle$ 軸に成長した単結晶マグネタイトウィスカー試料の作製について述べた. ステンレス基板 (SUS304) を大気中で熱酸化させる比較的簡便な方法で生成されたマグネタイトウィスカーを抽出し, 電解研磨されたタングステン針先端に取り付ける技術を開発した. 本研究で, $\langle 110 \rangle$ 方位の単結晶マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度において, Verwey 転移に起因する偏極度の増加を観測した. 電界放出現象は, 固体最表面の電子スピン状態を反映するので, 本研究で得られた結果は, マグネタイト最表面においても Verwey 転移が生じることを明らかにした. さらに, 自由電子モデルでは説明がつかない印加電界の増加による偏極方向の反転は, Verwey 転移の起源である t_{2g} 軌道のエネルギーバンドが, バルクよりも低く狭い事を示唆している.

〔文 献〕

- 1) V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogués: *Nature*, **423** (2003) 850.
- 2) M. Katsnelson, V. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein and R. De Groot: *Rev. Mod. Phys.*, **80** (2008) 315.
- 3) K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik and E. Jedryka: *Science and Technology of Advanced Materials*, **9** (2008) 14101.
- 4) K. Hanssen, P. Mijnen, L. Rabou and K. Buschow: *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 1533.
- 5) I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşoğlu and B. Aktaş: *phys. stat. sol. (a)*, **205** (2008) 1036.
- 6) C. M. Fang, G. A. De Wijs and R. A. De Groot: *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 8340.
- 7) J. Attema, M. Uijttewaalt, G. De Wijs and R. De Groot: *Phys.*

- Rev. B*, **77** (2008) 165109.
- 8) Z. Zhang and S. Satpathy: *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 13319.
- 9) M. Friák, A. Schindlmayr and M. Scheffler: *New Journal of Physics*, **9** (2005) 5.
- 10) Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki and H. Kubota: *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 192508.
- 11) A. Kubetzka, O. Pietzsch, M. Bode and R. Wiesendanger: *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 020401.
- 12) K. Koike and K. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L187.
- 13) T. Kohashi, M. Konoto and K. Koike: *J. Electron Microsc.*, **59** (2010) 43.
- 14) T. Duden and E. Bauer: *J. Electron Microsc.*, **47** (1998) 379.
- 15) M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue, T. Koshikawa, Y. Nakagawa, T. Konomi, A. Mano, N. Yamamoto, M. Kuwahara, M. Yamamoto, S. Okumi, T. Nakanishi, X. Jin, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Kohashi, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato and H. Horinaka: *Appl. Phys. Exp.*, **3** (2010) 026601.
- 16) X. Jin, N. Yamamoto, Y. Nakagawa, A. Mano, T. Kato, M. Tanioku, T. Ujihara, Y. Takeda, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Nakanishi, T. Saka, H. Horinaka, T. Kato, T. Yasue and T. Koshikawa: *Appl. Phys. Exp.*, **1** (2008) 045002.
- 17) R. Feder: *Polarized Electrons in Surfaces Physics* (World Scientific, Singapore, 1985).
- 18) Z. Zhang and S. Satpathy: *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 13319.
- 19) E. J. W. Verwey: *Nature*, **144** (1939) 327.
- 20) H. J. Williams and R. M. Bozorth: *Rev. Mod. Phys.*, **25** (1953) 79.
- 21) E. J. Verwey, P. W. Haaymann and F. C. Romeijn: *J. Chem. Phys.*, **15** (1947) 181.
- 22) W. C. Hamilton: *Phys. Rev.*, **110** (1958) 1050.
- 23) Y. S. Dedkov, U. Rudiger, G. Guntherodt: *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 064417.
- 24) Y. Q. Cai, K. Nakatsuji, S. Ohno, T. Iimori, M. Yamada and F. Komori: *Sur. Rev. Lett.*, **9** (2002) 907.
- 25) J. G. Tobin, S. A. Morton, S. W. Yu, G. D. Waddill, I. K. Schuller and S. A. Chambers: *J. Phys. Cond. Matt.*, **19** (2007) 315218.
- 26) M. Fonin, R. Pentcheva, Y. S. Dedkov, M. Sperlich, D. V. Vyalikh, M. Scheffler, U. Rudiger and G. Guntherodt: *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 104436.
- 27) M. Okada, S. Nagai, Y. Neo, K. Hata and H. Mimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 06FE07.
- 28) S. Nagai, H. Sakakibara, K. Hata, M. Okada and H. Mimura: *Ultramicroscopy*, **111** (2011) 405.
- 29) G. C. Burnett, T. J. Monroe and F. B. Dunning: *Rev. Sci. Instrum.*, **65** (1994) 1893.
- 30) K. Iori, K. Miyamoto, H. Narita, K. Sakamoto, A. Kimura, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **77** (2006) 13101.
- 31) S. Nagai, K. Hata, M. Okada and H. Mimura: *Appl. Surf. Sci.*, **25** (2009) 1058.
- 32) V. A. M. Brabers, F. Walz and Kronmüller: *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 14163.
- 33) Y. Miyahara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **32** (1972) 629.
- 34) B. Handke, T. Slezak, M. Kubik and J. Korecki: *J. Radio. Nuclear Chemistry*, **246** (2000) 27.
- 35) S. Nagai, K. Hata, M. Okada and H. Mimura: *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **9** (2011) 322.
- 36) 近角聡信: *磁性体ハンドブック* (朝倉書店, 東京, 1975).
- 37) P. S. Farago: *Advanced in Electronics and Electron Physics*, **21** (1965) 1.