

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13357

研究課題名(和文) STMによるMgO基板上的単一Fe原子の巨大磁気異方性の原理解明

研究課題名(英文) STM study of large magnetic anisotropy in single Fe atoms on atomically-flat MgO substrate

研究代表者

山田 豊和 (Yamada, Toyokazu)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：10383548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：自作の超高真空・走査トンネル顕微鏡(STM)装置を用いて、MgO基板上的単一Fe原子の磁気異方性解明を目指した。Fe(001)ウィスカ単結晶を基板とした。Fe(001)表面を室温で1L酸素暴露後850K以上に加熱することでFe(001)-p(1x1)O原子テラスを得た。Mgを1原子層蒸着し酸化・アニールにより原子レベルで平坦なbcc-MgO(001)膜基板を作成した。この上にFe原子膜を吸着するとギャップは消え電子状態ピークの発現を確認した。次に、極低温STM装置にてFe単原子蒸着実験を行った。しかし、突如、真空度が悪化し復旧に6か月を要した。今後、Fe原子の吸着実験を再開し測定を継続する。

研究成果の概要(英文)：We have studied magnetic anisotropy of single Fe atoms on MgO substrate by means of home-built UHV-STM setup. Fe(001)-whisker was used as a substrate. To prevent surface/interface roughness, Fe(001) surface was first coated by an ordered one monolayer (1x1) oxygen film by introducing 1L oxygen at 300 K with subsequent annealing at 850 K. 1 ML Mg was deposited on the Fe(001)-p(1x1)O, and with subsequent oxidization and annealing, we succeeded to obtain an atomically-flat MgO single monolayer film with a gap of ~6 eV. One monolayer Fe film deposited on this MgO film showed LDOS peaks around the Fermi energy (no gap). Next, we tried to deposit single Fe atoms on the MgO substrate. However, suddenly pressure in the STM chamber became bad. We spent almost six months to find and fix problems, Thus, we still need time to measure magnetic anisotropy of single Fe atoms on the MgO films.

研究分野：表面物性

キーワード：スピントロニクス 磁気異方性 STM

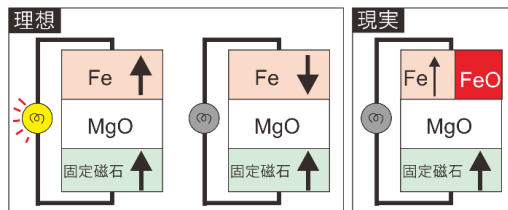
1. 研究開始当初の背景

スマートフォン、タブレット、クラウド等、近年様々な電子情報端末の言葉があふれてきた。これはより人々の暮らしに「情報」が密接してきたことを意味する。情報は2進数「1」「0」信号に変換され磁石のNS極の向きで保存される。情報を保存することは、パソコン等の内部の無数の微小な磁石(=ナノ磁石)の向きを高速で変えることである。磁石の向きを変えるためコイルに電流を流して磁界を発生させる。しかしコイルに電流を流せば「熱」が生じパソコンは熱くなる。これが無駄な電力消費である。世界中の情報量の増加は新たに膨大な電力消費を伴う。

革新的な省エネ実現の切り札と考えられているのが磁界でなく「電界」による磁石(=磁気異方性)制御である。我々はSTMを用いて「**電界による鉄ナノ磁石制御**」(Nature Nanotechnology 2010年)に成功し、初めて金属表面での磁気電気結合を発見した。本研究で我々は、新たな電界による鉄の磁気異方性制御を目指し、実デバイス材料として注目されるFe/MgO系に焦点をあてる。

2. 研究の目的

トンネル磁気抵抗素子を用いた次世代磁気メモリー開発において、Fe/MgO(001)界面は現状最も実用化に近い系であり、近年、爆発的に研究開発が進められてきている。このFe/MgO系のFe超薄膜に電界を印加することでFe/MgO界面での磁気異方性の制御が試みられている。そもそも、金属には伝導電子があるため電界は金属中には侵入しない。しかし数原子層レベルまで薄くすることで金属であっても電界を印加できる。しかし、この超薄膜化により新たな問題が生じた。



上図はFe/MgOを用いた磁気抵抗メモリーのポンチ絵である。鉄と固定磁石の向き(矢印)が平行であれば電流が流れ、反平行であれば電流は流れない。理想的に原子レベルで平坦なFe/MgO界面ができれば、磁気抵抗比1000%以上が予測される。しかし現実には半分にも及ばない。原因として

2013年Fan博士達が面白い報告をした。Fe膜がMgOの酸素と結合し反強磁性FeOパッチを形成、これが周りのFeの磁化を固定し磁気抵抗比を下げるというのだ[Nature Nanotechnology, 8 (2013) pp.438]。さらに、電界による磁気異方性制御は、実はFeでなくFeOパッチが電界応答し磁気異方性に影響を与えているという報告もある。

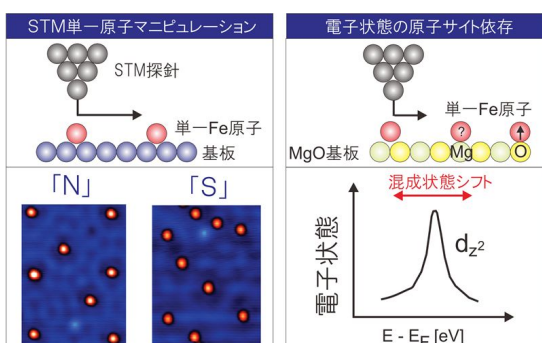
本研究で我々は、原子分解能を有するSTMを用いて、MgO超薄膜上の単一Fe原子をSTM探針により操作し、MgO表面の各原子サイトで単一Fe原子の電子スピン状態をSTM分光法を用いて測定することを目的とした。巨大磁気異方性の起源であるFe-MgO間の混成状態をとらえ、Fe/MgO界面での欠陥と巨大磁気異方性の発現のメカニズムを解明し、電界制御型・磁気素子開発実現を目指した。

3. 研究の方法

Fe/MgO界面で発見された数百%に及ぶ磁気抵抗比の発見以降、Fe/MgO薄膜ジャンクションは主としてスパッタ製膜され研究がおこなわれてきた。2014年現在になり、Fe/MgOを利用した電界による磁気異方性制御の研究が盛んになるにつれ、Fe/MgO界面の不完全性がデバイス全体の特性を左右しかねない問題としてクローズアップされるようになり、原因の特定と制御が緊急の課題である。原子レベルで平坦な理想的なFe/MgO界面ができていないと透過電子顕微鏡像から判断されてきたが、透過電子顕微鏡像はあくまで対称性の良い部分の情報を反映しているにすぎず、局所的な欠陥は見過ごされてきた。

1nmサイズまで小さなものを正確に見て特性を評価することは難しい。しかし、これを可能とするのが、申請者が2000年より開発してきたスピン偏極走査トンネル顕微鏡(STM)である。申請者は、当時この新たな手法に大きな興味を抱きオランダ・Nijmegen大学にて開発に取り組み、2002年に室温で初めて原子分解能の磁気イメージングに成功した(例えば、Physical Review Letters, 90, 056803 (2003))。しかし、このスピン偏極STMは、一件容易に見える手法とは裏腹に、非常に高度な測定精度が必要のため2010年現在、世界中で10未満の研究所でしか開発に成功していない。申請者は近年、スピン偏極STM技術を発展させ、単一原子、単一分子、単一ナノ磁石といっ

た非常に小さな領域で次々と新たな物理化学現象を発見し、1nm サイズの世界最小・単一分子磁気センサーや磁気メモリの開発に成功してきている（例えば、Nano Letters 12, 5131 (2012); Nature Communications 3, 938 (2012); Nature Nanotechnology 6, 185 (2011); Nature Nanotechnology 5, 792 (2010)）。下図は我々の研究室で行ってきているSTMによる単一Fe原子操作の実例と、Fe原子上でのSTM電子分光測定の様子である。このユニークなSTMを用いてFe/MgO界面を探った。



4. 研究成果

(1)

まず、原子レベルで平坦な Fe/MgO 界面を作成することを目指した。

MgO(001)基板上に Fe 膜をつけることが通例であったが、市販 MgO(001)基板では 1nm 程度の平坦さはあるが、原子レベルでの平坦さは得られない。そこで単原子テラス幅 100nm 以上を有する Fe(001)ウィスカを基板として使用した。超高真空内で適宜スパッタ加熱による清浄化をおこない、LEEDおよびSTM原子像、STM 分光曲線から不純物量 1% 以下、bcc(001)面が析出していることを確認した。Fe(001)は極めて活性である。そこで、Fe(001)-(1x1)0 の規則・酸素単原子膜で Fe(001)表面をコートすることを目指した。室温で酸化(1L)しただけでは表面はアモルファス化した。740K アニールでは Fe₃O₄(001)特有のナノ構造を確認した。850K アニールで Fe(001)-(1x1)0 の原子レベルで平坦なテラスを作成できた。ただし、表面の 10-20%には Fe₂O₃ ナノ島が確認できた。この成果は、

「Temperature control of the growth of iron oxide nanoislands on Fe(001)」として JJAP 誌に 2016 年度中に成果発表した。

この Fe(001)-(1x1)0 表面に Mg を 1 原子層蒸着した。原子像から bcc(001)-p(1x1)構造を確認した。dI/dV 曲線は金属的特性を示した。Mg 膜を酸化(1L)した。室温で酸化させたのみでも dI/dV 曲線はギャップを示した。850K までアニールすると、ギャップは約 6eV まで広がった。MgO 膜は 1 原子層厚さでも絶縁膜となった。原子像から MgO 膜は bcc(001)-p(1x1)

構造を有していることを確認した。

これより、原子レベルで平坦な MgO 膜を作成できた。この上に Fe 膜を Sub-ML 吸着した。Fe 膜は層状成長した。Fe 膜上で dI/dV 曲線を測定すると、ギャップは消え金属特性を示した。フェルミ準位近傍に電子状態密度ピークを示した。

これにより当初の目的の原子レベルで平坦な Fe/MgO 界面を形成することに成功した。この成果は現在論文執筆中である。

(2)

Mg を Fe(001)に吸着した。Mg は極めて小さな表面エネルギーを有する。まるで液体用にステップは丸みを帯びて層成長することも判明した。この成果は現在論文執筆中である。今後、この Mg を酸化することでも単原子 MgO 膜となるのか、それとも下地の Fe と合金化や酸化物を作成するのか、調べていきたい。温度調整により、うまく MgO/Fe(001)膜を作成する条件を詰めていきたい。

(3)

Fe原子蒸着は超高真空極低温STM装置を用いて行った。しかし問題が発生した。準備槽およびSTM槽の真空度が2ケタも落ちてしまい、通常の実験が実行できなくなった。様々な調査を行ったが約半年にわたり実験はストップした。最終的に真空悪化の原因は、準備槽にて行った有機分子昇華実験において大量の不純物および分子がイオンポンプにダメージを与えイオンポンプの排気能力劣化が主原因であった。またSTM槽にとりつけてあるクライオスタット内壁がわずかに傾き真空槽内に触れてしまい、銅ガasketが正常に締め付けられないことも原因と判明した。イオンポンプの交換や銅ガasketを特殊加工することで問題を解決した。しかし、この研究の遅延の結果、MgO上のFe原子吸着実験を2017年3月までに完了することができなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

- [1] How to get molecular spin-polarization using spin-polarized STM, T. K. Yamada, Journal of The Surface Science Society of Japan, 36 巻, No.7, pp.375-381, 2015 年.
- [2] Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles, H. Tanaka, R. Arima, M. Fukumori, D. Tanaka, R. Negishi, Y. Kobayashi, S. Kasai, T. K. Yamada and T. Ogawa, Scientific Reports, 5 巻, pp.12341, 2015 年. DOI: 10.1038/srep12341.

- [3] Electron-bombarded <110>-oriented tungsten tips for stable tunneling electron emission, T. K. Yamada, T. Abe, N. M. K. Nazriq, and T. Irisawa, Review of Scientific Instruments 87 巻, pp.033703, 2016 年. DOI: 10.1063/1.4943074.
- [4] Temperature control of the growth of iron oxide nanoislands on Fe(001), T. K. Yamada, Y. Sakaguchi, L. Gerhard, and W. Wulfhchel, Japanese Journal of Applied Physics 55 巻, pp.08NB14, 2016 年. <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.08NB14>
- [学会発表](計 25 件, 内招待講演 11 件。)
- [1] 【招待講演】 Control of single molecular electronic/spin states by STM atom manipulation, T. K. Yamada, 2015 Japan-Taiwan International Workshop on Spectroscopy and Surface Science, Chiba Univ., 2015年6月2日.
- [2] 【招待講演】 Quantitative STM spin-polarization measurements of single molecules on magnetic domains, T. K. Yamada, Workshop on “Spins at Surfaces”, Meeting Room A615 at ISSP main building, The Institute of Solid State Physics, The University of Tokyo, 2015 年 6 月 9 日.
- [3] 【招待講演】 走査トンネル顕微鏡 (STM) の世界: 1 個の原子・分子を観る・触る・使う!, 山田豊和, 「原子をこの目で見てみよう」日本表面科学会 関東支部 第 1 回市民講座, 東京大学理学部化学本館, 5階講堂, 2015年8月1日.
- [4] 【招待講演】 Control of single molecular electronic states with STM atom manipulation: toward single molecular device, T. K. Yamada, 2015 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2015), Sun Moon Lake, Taiwan, 2015 年 8 月 17 日.
- [5] 【招待講演】 STM による有機分子 1 個の電子状態と電子伝導計測, 山田豊和, 名古屋大学 VBL シンポジウム, 名古屋大学, 2015 年 11 月 9-10 日.
- [6] 【招待講演】 スピン偏極STMによる原子レベルでの磁性探索, 山田豊和, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会STM ノーベル賞&AFM発明 30 周年記念シンポジウム ~ プローブ顕微鏡のこれまでとこれから ~, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016 年 9 月 13 日.
- [7] 【招待講演】 極限スピン観察と制御: SP-STM, 山田豊和, 日本磁気学会第 210 回研究会/第 73 回ナノマグネティクス専門研究会“スピン”の可視化とその操作, 中央大学駿河台記念館 510 号室, 東京, 2016 年 11 月 18 日.
- [8] 【招待講演】 STM molecular architecting using single atoms, single molecules, and graphene nanoribbons, T. K. Yamada, 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016), Kobe, 2016 年 12 月 14-16 日.
- [9] 【招待講演】 スピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM), 山田豊和, ナノ学会部会合同シンポジウム, グランドパレス川端, 秋田, 2016 年 12 月 26-27 日.
- [10] 【招待講演】 STM conductance measurements through single organic and life molecules, T. K. Yamada, The International Conference on Small Science (ICSS) 2017, San Sebastian, Spain, 2017 年 5 月 9-13 日.
- [11] 【招待講演】 STM spectroscopy study on single atoms, single molecules, graphene-nanoribbons, and life molecules, T. K. Yamada, Collaborative Confecence on Materials Research (CCMR) 2017, Jeju island, South Korea, 2017 年 6 月 26-30 日.
- [12] スピン偏極 STM による Fe 単原子膜中のスキルミオン観察, 山口貴之, 山田豊和, 新学術領域研究分子アーキテクトニクス第 6 回若手の会研究発表会, 横浜国立大学電子情報工学科棟 4 階講義室, 2017 年 3 月 16 日
- [13] スピン偏極 STM による Fe 単原子膜中のスキルミオン観察 (17a-501-11), 山口貴之, ウルフ ウルフヘケル, 山田豊和, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 17 日
- [14] Atomically flat MgO monolayer films on Fe(001)-p(1x1)O, Yuki Sakaguchi, Lukas Gerhard, Wulf Wulfhchel, and Toyo Kazu Yamada, International 2016 Multilayers Metallic on Symposium (MML2016), Uppsala Univ., Uppsala, Sweden, 2016年6月 21日
- [15] STM による Fe/MgO 単原子層 /Fe(001)-p(1x1)Oの原子・電子構造解明, 坂口雄基, 山田豊和, 日本物理学会年次大会, 東北学院大学, 仙台, 2016年3月19 日
- [16] Growth of atomically-flat bcc-Fe/MgO(001) films on Fe(001)-p(1x1)O, T. K. Yamada, The First Symposium of Chiral Molecular Science and Technology in Chiba University -Advanced Materials Science, Biology & Nanophotonics in Chiba, Chiba Univ., 2016年3月1日
- [17] Atomically-Flat MgO Interface on Fe(001)-p(1x1)O, Y. Sakaguchi, N.K.M. Nazriq and T. K. Yamada, The 23rd

- International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), Niseko, 2015年12月10日
- [18] 電圧トルクMRAMプロジェクト 電圧効果ダイナミクス の 解明 と 高性能化 STM による MgO 基板上の Fe 単原子膜の巨大磁気異方性の原理解明, 山田豊和, JST ImPACT 2015年7月成果報告会, JST 本部サイエンスプラザB1大会議室, 2015年7月29日
- [19] Fe(001)上の鉄酸化物ナノ島成長の温度制御(14p-P10-66), 山田豊和, 坂口雄基, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 横浜パシフィコ, 2017年3月14日
- [20] STM study of ultra-thin magnetic films on MgO(001) and W(110) substrates, Kumi Kobayashi, Yuki Sakaguchi, Lukas Gerhard, Shiho Nakamura-Okuno, Wulf Wulfhekel & Toyo K. Yamada, 表面・界面スペクトロスコピー2016, 仙台・秋保温泉・岩沼屋, 2016年11月25-26日
- [21] 超高真空対応・超電導コイル自作による3次元磁界STM装置の開発, 和気崇, 坂口雄基, 山田豊和, 日本物理学会年次大会, 東北学院大学, 仙台, 2016年3月19日
- [22] LEED/Auger Study of Ultrathin Magnetic Films, Takayuki Yamaguchi, Ayu N. P. Hartini, Shiho Nakamura, and Toyo Kazu Yamada, The First Symposium of Chiral Molecular Science and Technology in Chiba University ‘-Advanced Materials Science, Biology & Nanophotonics in Chiba-’, Chiba Univ., 2016年2月29日
- [23] Defect free interface for bcc-MgO/Fe(001): STM/STS study, SAKAGUCHI Y., GERHARD L., YAMADA T. K., International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces 2015 (ICMFS2015), Krakow, Poland, 14.7.2015
- [24] Spin-polarization vectors of single organic molecules on magnetic domains: spin-polarized STM study, T. K. Yamada, International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces 2015 (ICMFS2015), Krakow, Poland, 14.7.2015
- [25] Control of atomically-flat interface of bcc MgO/Fe(001)-p(1x1)O: STM study, Y. Sakaguchi, L. Gerhard, W. Wulfhekel, and T. K. Yamada, The 1st 【ImPACT】 International Symposium, on Spintronic Memory, Circuit and Storage, Tokyo International Exchange Center, Plaza Heisei, Tokyo Academic Park, Aomi, Tokyo, JAPAN, 2015年6月21日

〔図書〕(計3件)

- [1] Compendium of Surface and Interface Analysis, Chapter: Spin-polarized scanning tunneling microscopy (SP-STM), T. K. Yamada, Springer (日本表面科学会"表面分析図鑑"英語版), (2017), in press.
- [2] スピン偏極STMの発展の歴史と今後の課題, 山田豊和, 日本真空学会誌, 60巻, No.5, pp.**-**, 2017年, in press.
- [3] Molecular Architectonics (Ed. Takuji Ogawa), Chapter 3-5, Spin polarization of single organic molecules: towards single molecular spintronics, T. K. Yamada, Springer, 20 pages, 2017年, in press.

〔産業財産権〕無し。

〔その他〕

山田豊和研究室ホームページ:

<http://adv.chiba-u.jp/nano/yamada-upload/index.html>

- [1] スピン偏極走査トンネル顕微鏡による原子・分子・ナノ磁性体の磁気構造解明, 科研費NEWS「最近の研究成果トピックス」, 2016年度Vol.4, in press.
- [2] 表面上の原子スピン (Atomic spins on surfaces, Andreas Heinrich, Physics Today), 山田豊和 (訳), パリティ, 31 (No.03), 2016 March, pp.24-31.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 豊和 (YAMADA, Toyokazu)
千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授
研究者番号: 10383548