

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K19023

研究課題名（和文）スピン偏極STMによる電界駆動Fe/MgO磁気デバイスの原子欠陥制御

研究課題名（英文）Atomic-scale defect control of electric field driven Fe/MgO magnetic device using spin-polarized STM

研究代表者

山田 豊和（Yamada, Toyo Kazu）

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10383548

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：原子レベルで平坦で、原子欠陥の極めて少ない高品質なMgO絶縁膜を作製し、この上に鉄原子を吸着した。全ての実験は、宇宙空間と同じ超高真空中、極低温環境で行った。原子分解能を有する走査トンネル顕微鏡（STM）を使用した。鉄原子を直接観察しながら、STM探針から鉄原子に電界を印加し、吸着構造の変化を探った。2.5 GV/m以下までは鉄原子は安定に吸着したが、より高い電界では鉄原子は脱離することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界中の全ての情報は、データセンターの無数の磁石で記憶されている。磁石に磁界を印加し、磁石の向きを変えることで情報が書き込まれる。微小コイルに電流を流して磁界を印加するが、必ずジュール熱が発生する。電力消費の無い情報書き込み手法として、電界で磁石の特性を変える手法がある。しかし、電界が金属磁石に侵入できるのは僅か原子数層であり、また電界印加による原子構造変化もよくわかっていなかった。本研究で我々は、磁気情報デバイスに幅広く使用されているFe/MgO系を使用し、鉄原子1個を直接観察しながら電界を印加した。電界2.5 GV/mまで安定に吸着している事を実証した。

研究成果の概要（英文）：Atomically-flat MgO monolayer films were grown on oxygen precoated Fe(001)-p(1×1)0 substrate. Iron single atoms were deposited on this substrate. All experiments were performed in ultra-high vacuum at cryogenic temperatures (5 K). Scanning tunneling microscopy (STM) visualized single Fe atom absorption. We used the STM tip to apply high electric field to the Fe atom. We found the threshold electric field of 2.5 GV/m. Below 2.5 GV/m the Fe atoms stay on the surface, while the higher fields provided Fe atom desorption.

研究分野：表面磁性

キーワード：磁気デバイス 鉄 MgO 原子 電界

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在の世の中の情報は、すべて、データセンターの無数のハードディスクドライブ (HDD) を用いて、保存・記憶される。今後、2030年代までに、世界の情報量は、人工知能や自動運転車の普及により、100万倍に増大すると予想される。単純計算では、現在の100万倍のHDDが必要となる。さらに、大規模データセンター、一か所で消費される電力は、原子力発電所一基分の電力に匹敵する。既存の技術と材料のままでは、高度情報社会の発展により、SDGs 持続可能社会の実現は困難となり、地球温暖化は加速する。

現在のHDDは、コロナウイルスよりも小さな大きさ約30nm磁石に磁界を印可して、情報を記憶・保存している。コイルに電流を流して磁界を発生する。コイルは発熱し、電力消費する。電力消費の無い革新的な情報記憶技術として、磁界でなく、電界を印可して磁気情報を書き換える手法がある。酸化物を主体とするマルチフェロイクス材料で、電気磁気応答が研究されてきたが、我々は、身近な鉄(Fe)ナノ磁石の磁気相転移を、電界によって実現できることを2010年実証した。古典電磁気学では、スクリーニングにより電界は金属内に侵入できない。しかし、鉄磁性膜の厚さを、わずかに二原子層まで薄くすると、電界が金属内に侵入できる。2010年、Cu(111)上のFeナノ磁石を使用したが、その後、スピントロニクス素子として広く使用されているFe/MgO系でも、電界による磁気制御が可能であることが実証された。

### 2. 研究の目的

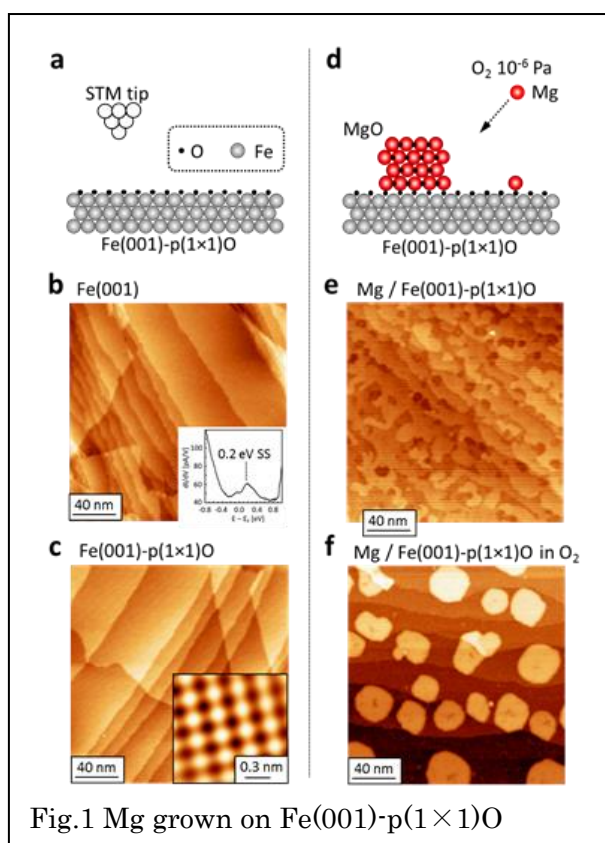
本研究「スピン偏極STMによる電界駆動Fe/MgO磁気デバイスの原子欠陥制御」で、我々は、エピタキシャル製膜法で成長した、原子レベルで平坦・清浄なMgO薄膜島に、Fe単原子を吸着した。Fe単原子の磁気モーメントの電界依存性と、原子欠陥による影響の解明を目指した。

### 3. 研究の方法

全ての実験は、超高真空・極低温環境にて、走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置を用いて実施した。

### 4. 研究成果

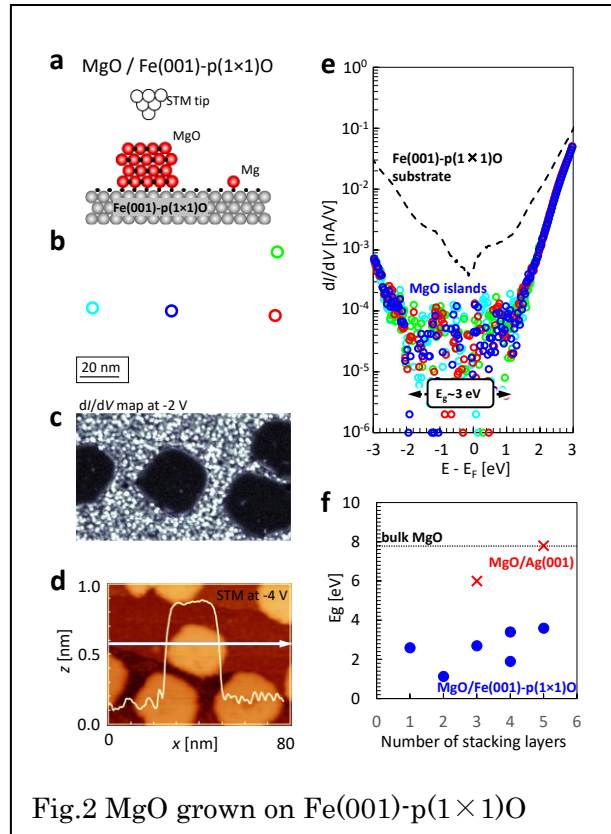
Fig.1aは、STM探針によるFe(001)基板表面観察モデルを示す。Fe(001)表面は極めて活性である。超高真空チャンバ内、酸素雰囲気にてMgを製膜するとMgO膜が製膜できるが、多くの欠陥が生じ、大きさ数nm程度のナノ粒子になってしまう。原子レベルの平坦性を実現するため、まず、超高真空中で、Fig.1bに示す、原子レベルで平坦・清浄なFe(001)表面を得た。次に、酸素を吸着し850K加熱することで、Fig.1cに示す、Fe(001)-p(1×1)O原子テラス表面を作製した。Fig.1c挿入図は、表面で得た原子bcc(001)格子である。酸素プレコートFe(001)表面に、酸素雰囲気(2×10<sup>-6</sup>Pa)で、Mgをエピタキシャル成長した。事前に、Mgのみ



を超高真空中で Fe(001)-p(1×1)O 表面に製膜した STM 表面形状像を Fig.1e に示す。Mg 膜は層状成長した。STM 像から正確に Mg の蒸着量を計測した。次に、Mg を酸素雰囲気中で Fe(001)-p(1×1)O 表面に製膜した。結果を Fig.1f に示す。基板表面上に MgO ナノ島の成長を確認した。MgO は絶縁体である。バルクでは 7.8 eV のバンドギャップを有する。STM は、探針と試料で流れるトンネル電流を計測して、試料形状を読み取る。通常、バンドギャップ内では、トンネル電流は流れないため、STM 観察はできない。しかし、試料印可電圧を上昇し、バンドギャップを外れ電子状態密度がある電圧まで印可すればトンネル電流が流れるため、試料形状を計測できる。通常の導電性試料の STM 計測は±1 V 以下で測定を行うが、本研究では、3-4 V の高電圧で STM 観察を行った。

Figure 2 は、Fe(001)-p(1×1)O 表面上に作成した MgO ナノ島領域で、STM と STM 電子分光 (STS) を同時に行った結果を示す。Fig.2a はモデル図、Fig.2b は STM 表面形状像である。四つの MgO 島が確認できる。同じ領域で得た STM 電子分光  $dI/dV$  像を Fig.2c に示す。トンネル  $dI/dV$  は試料表面電子状態密度に比例する。 $dI/dV$  値が高いほど、局所電子状態密度が高い。 $dI/dV$  像では、明るいほど局所電子状態密度が高い。Fig.2c はフェルミ準位下-2 eV での  $dI/dV$  像である。MgO 島が基板よりも暗いため、-2 eV では MgO 島は電子状態がなく、バンドギャップ内であることを示唆する。MgO 島の高さを確認するため、バンドギャップ外のトンネル電流が検出できる-4 V での STM 像を用いた。Fig.2d に示す、矢印に沿った高さプロファイルから、MgO 島は高さ約 0.8 nm であった。Bcc-MgO(001)の原子一層分の厚さは約 0.2 nm であるため、Fig.2b-d の MgO 島の厚さは、原子 4 層分に相当すると分かった。本研究では、高さプロファイルより、各 MgO 島の厚さを評価した。Fig.2e は、Fig.2b の基板 (点線) と 4 つの MgO 島 (左から水色丸、青丸、赤丸、緑丸) の各位置で計測した  $dI/dV$  曲線を示す。基板の Fe(001)-p(1×1)O 表面はフェルミ準位近傍でギャップを示さなかったが、四つの MgO 島は同様のバンドギャップ幅  $E_g \sim 3$  eV を示した。フェルミ準位下-2 eV からフェルミ準位上+1 eV まで、バンドギャップがある。バルク MgO のギャップ幅  $E_g \sim 7.8$  eV の半分以下であった。異なる厚さの MgO 島のバンドギャップ幅を Fig.2f に示す。Fe(001)-p(1×1)O 基板上に成長した MgO 島は、バルク (黒点線) や Ag(001)基板上の MgO と比較して、ギャップ幅が半分以下であることを確認した。

本研究では、Fe(001)に直接 MgO を製膜せずに、Fe(001)-p(1×1)O 表面を基板とした。その結果、Fig.2 で示すように、大きさ 20-50 nm サイズの、bcc(001)に由来すると示唆される四角形に近い形状の均一な厚さで、均一なバンドギャップ幅を有する MgO 原子層島を作成できた。高さプロファイルから、MgO 島の平坦性は 20 pm 程度であり、電子分光  $dI/dV$  像は



本研究では、Fe(001)に直接 MgO を製膜せずに、Fe(001)-p(1×1)O 表面を基板とした。その結果、Fig.2 で示すように、大きさ 20-50 nm サイズの、bcc(001)に由来すると示唆される四角形に近い形状の均一な厚さで、均一なバンドギャップ幅を有する MgO 原子層島を作成できた。高さプロファイルから、MgO 島の平坦性は 20 pm 程度であり、電子分光  $dI/dV$  像は

MgO 島内で均一な電子構造を有する事を示した。この Fe(001)-p(1×1)O 上の MgO 島表面に、10 K にて、Fe 原子を吸着した。本研究プロジェクトでは、原子レベルで平坦・清浄な MgO 表面上の Fe 原子スピン磁気モーメントの電界依存性の解明を目指した。最初に、MgO 表面の Fe 原子の STM 観察を行った。結果を Figure 3 に示す。

Figure 3a は、Fe 原子吸着時のモデル図である。鉄原子は、試料表面に均一に吸着する。ところが、Fig.3b に示すように、基板表面では 1 個 1 個の Fe 原子が吸着していることが確認できたが、MgO 島上では、一つの Fe 原子も確認できなかった。Fe 原子は極低温であっても熱拡散して全て基板表面に落ちてしまったのだろうか。何度実験を繰り返しても、MgO 島上で Fe 原子を確認できなかった。

しかし、ついに原因が判明した。Figure 2 で示したように、MgO 島はギャップを有する。MgO 島を観察するためには、通常、試料電圧を 2-3 V にして STM 観察した。あまりに MgO 上で Fe 原子が見えないため、もしかしたら、電圧が高いことが原因かもしれないと考えた。バンドギャップ内の電圧では、STM 探針からの電子は、MgO が見えなくなる。つまり、STM 探針からの電子は、真空と MgO 島をトンネルして基板に遷移する。実際、MgO 島の高さは、0.8 nm から 0.4 nm 以下まで小さくなった。しかし、0.01-0.8 V 程度の電圧領域でも、Fe 原子は MgO 島上でだけ観察できなかった。最終的に、本当に限られた電圧と電流領域だけで Fe 原子を観察することができた。

Figure 3c は、我々が初めて観察した MgO 島上の Fe 原子である。STM 像を 1 V で観察した。MgO 島上に、黒く縁どられた輝点が 1 個の Fe 原子である。MgO 表面に吸着した金属原子が黒く縁どられる現象は、先行研究でも報告されている。矢印に沿った高さプロファイルは、Fe 原子が高く見えるというよりは、黒いリング（深さ約 40 pm）で縁どられていることが分かる。STM は、試料の形状でなく、試料の電子状態密度を計測する。Fe 原子の周りの電子状態密度が低いことを示唆する。

Figure 3c の STM 像は、1 V, 30 pA で計測した像である。この Fe 原子に電界を徐々に印加していった際、どのような変化が生じるか確認した。Figure 3d の上側の STM 像には、17 個の Fe 原子が確認できる。ボックスで囲った 1 個の Fe 原子に注目する。STM 探針を Fe 原子の上に固定した。電圧を 1 V に固定したまま、ゆっくり電流を 30 pA, 40 pA, 50 pA, 60 pA, 70 pA まで上昇させていった。 $I \propto \exp(-2\kappa z)$  である。電流上昇により、探針試料間距離(z)が小さくなり、電界 [V/m]が上昇する。

Figure 3e は、トンネル電流変化（青線）と高さ変化（赤線）の時間変化を計測したグラフである。1 V, 70 pA にして約 5 秒経過した際、トンネル電流にスパイク信号が確認され、同時に、探針が約 0.2 nm 接近した。その後、同じ場所を 1 V, 30 pA で再び STM 観察した。

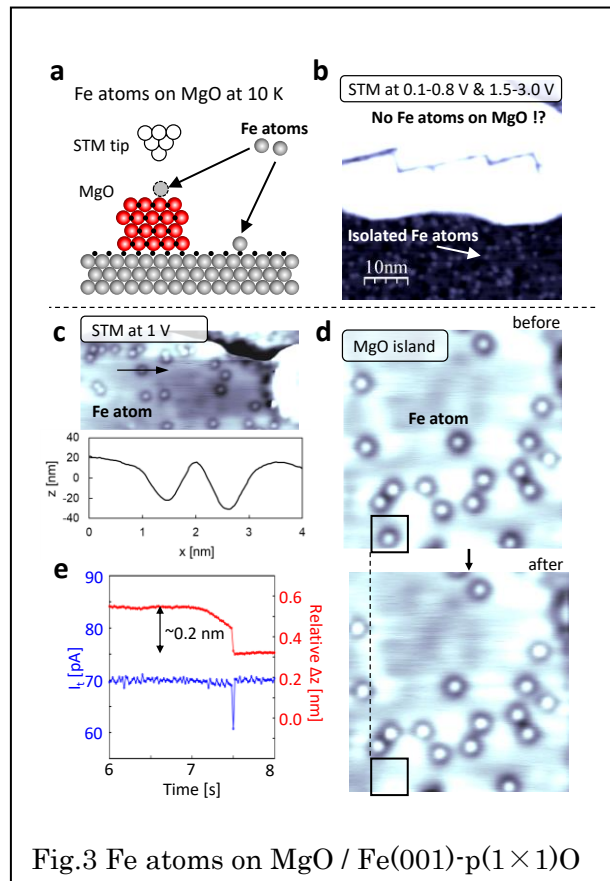


Fig.3 Fe atoms on MgO / Fe(001)-p(1×1)O

Figure 3d 下側の STM 像を見ると、ボックス内の Fe 原子が消え、16 個に減っていた。電界増加により Fe 原子が脱離したと考えられる。周囲を STM 観察したが、消えた Fe 原子は確認できなかったことから面内ホッピングではないと考えた。

電界により Fe 原子が脱離することから、STM 観察で Fe 原子を測定できる範囲を丁寧に確認した。結果を Figure 4 に示す。Figure 4a は STM 機構による電界印加に伴う Fe 原子脱離のモデルを示す。Figure 4b は、STM 観察時のトンネル電流軸と試料電圧軸に対して、Fe 原子が観察された領域を黄色で示す。青色の領域では Fe 原子は観察できなかった。つまり、Fe(001)-p(1×1)O 上の MgO 島では、Fe 原子は、0.85 V から 1.3 V まで、10 pA から 50 pA までの極めて限られた領域だけで観察された。

原因を Fig.4c で議論する。試料電圧  $V_s$  = 0-0.9 V で Fe 原子が観察できなかった要因をエネルギー図から探る。Fig.4c 左パネルでは、探針、真空、MgO 島、基板のモデル図と対応するエネルギー図が示されている。W 探針の仕事関数 4.8 eV、Fe(001)の仕事関数 4.6 eV、MgO 膜の仕事関数 3.6 eV を用いた。 $V_s=0-0.9$  V は、Fig.2d で示すようにバンドギャップ内である。STM 探針からは MgO は見えないため、探針—基板間距離は約 1 nm まで接近する。探針と Fe 原子間の距離は極端に約 0.2 nm まで接近すると想定される。その結果、約 6 GV/m の電界が Fe 原子に印加し、脱離したと考える。

一方、Fig.4c 中央パネルが示す、 $V_s=0.9-1.3$  V では、MgO 島のバンドギャップ外であるため、STM 探針から MgO 島が見える。図に示すように、Fe 原子と探針は約 1 nm 程離れる。MgO 上の孤立 Fe 原子の電子状態は離散しているため、正確な電子軌道位置は分からないが、STM 観察で Fe 原子が見えたことから、エネルギー図の shade 部に離散状態があると推測する。 $V_s=0.9-1.3$  V では、約 2.1-2.5 GV/m の電界が Fe 原子に印加している。

しかし、さらに試料電圧を印加すると、再び、Fe 原子は観察できなかった。原因は、Fig.4c 右パネルに示すように、Fe 原子に印加する電界が強まり、Fe 原子が脱離したためと考える。

本研究から、Fe(001)-p(1×1)O 上の MgO 島上の Fe 原子は、2.1-2.5 GV/m の電界では安定に吸着しているが、閾値電界 2.5 GV/m を超える電界では動いてしまうことが分かった。このように、当初の予想以上に、Fe(001)-p(1×1)O 上の MgO 島上の Fe 原子の STM 観察は、極めて限られた電圧・電流条件でなければ観察できないことが判明した。Fe 原子の電子分光測定、スピン検出は不可能であることも判明した。

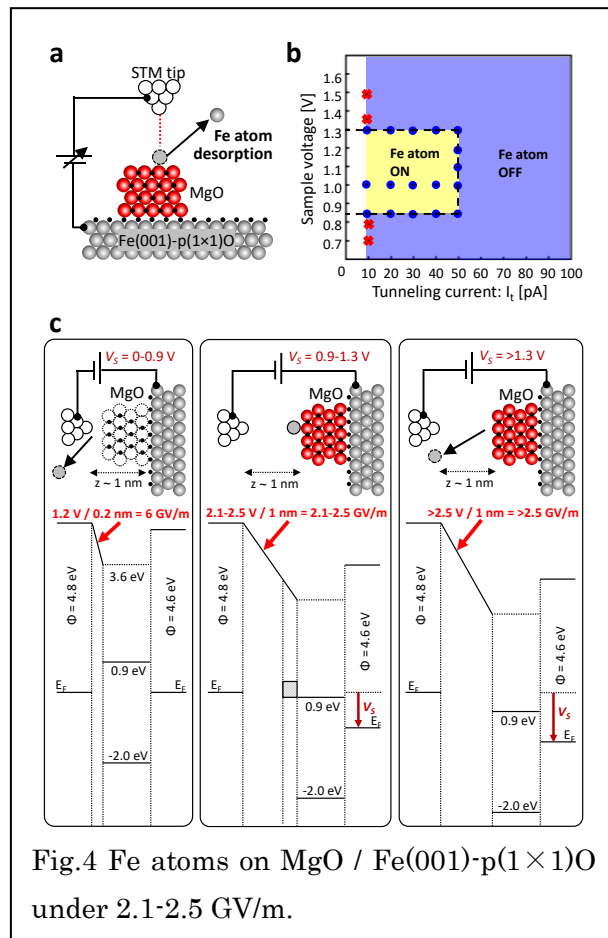


Fig.4 Fe atoms on MgO / Fe(001)-p(1×1)O under 2.1-2.5 GV/m.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 山田 豊和	4. 巻 60
2. 論文標題 スピン偏極 STM の発展の歴史と今後の課題	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 日本真空学会誌	6. 最初と最後の頁 159 ~ 164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3131/jvsj2.60.159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 山田豊和
2. 発表標題 LT-UHV-STM study of single magnetic atoms
3. 学会等名 ナノ学会部会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田豊和
2. 発表標題 On-surface synthesis of single molecular magnets by contacting magnetic atoms to $\pi$ -conjugated molecules using STM manipulation,
3. 学会等名 International Vacuum Congress 21 (IVC21), (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. K. Yamada
2. 発表標題 STM Study for Single Molecule Devices
3. 学会等名 the Asia Pacific Society for Materials Research 2017 Annual Meeting (APSMR 2017 Annual Meeting) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. K. Yamada
2. 発表標題 STM conductance measurements through single organic and life molecules
3. 学会等名 The International Conference on Small Science (ICSS) 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田豊和, 山口貴之, 坂井勇太, 横田健太, 小菅裕太郎, ナナ ナズリク
2. 発表標題 スピン偏極STMによる反強磁性膜上の強磁性層間での非線形磁気結合観察
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口 貴之, ウルフ ウルフヘケル, 山田 豊和
2. 発表標題 スピン偏極STMによるFe単原子膜中のスキルミオン観察
3. 学会等名 2017年真空・表面科学合同講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takayuki Yamaguchi, Nana K. M. Nazriq, Eiichi Inami, Toyo Kazu Yamada
2. 発表標題 STM study of confinement patterns in Mn nanoclusters on bcc-Fe(110)
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Toyo Kazu Yamada, et al.	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 853
3. 書名 Compendium of Surface and Interface Analysis	

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 薄膜形成方法及び記憶素子	発明者 山田豊和、稲見栄一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-210511	取得年 2019年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

山田豊和研究室ホームページ <a href="https://adv.chiba-u.jp/nano/yamada-upload/">https://adv.chiba-u.jp/nano/yamada-upload/</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	カールスルーエ工科大学			
その他の国・地域	台湾国立清華大学			
スペイン	マドリード自治大学			