

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04824

研究課題名(和文) マグネタイト薄膜中の逆位相境界欠陥と表面不均一物性の相関

研究課題名(英文) Correlation between antiphase boundary defects and surface inhomogeneous properties in magnetite films

研究代表者

アグス スバギヨ (SUBAGYO, Agus)

北海道大学・情報科学研究院・准教授

研究者番号：30374599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：スピントロニクス材料として有望視されているハーフメタル材料のマグネタイトの低いスピン偏極度が薄膜内の逆位相境界の形成が原因とされている。マグネタイト薄膜表面の逆位相境界の原子スケール構造と表面スピン偏極状態との関係を走査型トンネル顕微鏡を用いて調べた結果、逆位相境界が不均一な表面電子状態をもたらすことを確認した。表面の高いスピン偏極度を得るために炭素膜を成膜し、400℃で加熱することによってスピン偏極したダウンスピン由来の電子状態が出現することを確認した。表面スピン偏極状態を原子スケールで可視化するための反強磁性体単結晶Cr探針を開発し、再現性の良いCr単結晶探針の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、マグネタイトの低いスピン偏極度は、膜内に形成される逆位相境界による表面電子状態の不均一性に起因されることを確認した。また、マグネタイト上の炭素成膜はスピン偏極電子状態の出現をもたらしたことも確認した。さらに、原子スケールの表面スピン偏極電子状態取得のために単結晶のクロムスピンプローブを開発し、その性能と再現性が良好であることを確認した。ハーフメタル材料であるマグネタイトの低いスピン偏極の原因の究明とそのスピン偏極回復方法の取得が、高スピン偏極材料の物性研究と高いスピン注入源材料開発にも重要な知見をもたらすため学術的・社会的意義のある成果である。

研究成果の概要(英文)：The low spin polarization of magnetite, a half-metallic material that has shown promise as a spintronics material, has been attributed to the formation of an antiphase domain boundary in the fabricated thin film. Using scanning tunneling microscopy, we have investigated the relationship between the atomic-scale structure of the antiphase domain boundary on the magnetite thin film surface and the surface spin polarization state, and have confirmed that the antiphase domain boundary leads to an inhomogeneous surface electronic state. To obtain high surface spin polarization, we have deposited carbon films on magnetite surface, and have observed the appearance of spin-polarized down-spin-derived electronic states by heated them at 400 °C. We have developed an antiferromagnetic single-crystal Cr tip for imaging the surface spin-polarized states on an atomic scale and succeeded in fabricating a Cr single-crystal tip with good reproducibility.

研究分野：表面科学、低次元物質電子デバイス

キーワード：マグネタイト 走査型トンネル顕微鏡 スピン計測 炭素吸着

1. 研究開始当初の背景

現代の情報社会ニーズにおいて、高速・大容量かつ低消費電力で処理できる AI ハードウェアや IoT デバイスが求められ、微細化による小型化・高密度化・省電力化のみならず、例えばスピントロニクス分野においては、スキルミオン^[1]や構造欠陥による反強磁性相互作用^[2,3]などのナノスケールで発現する新機能を応用する新しいスピンドバイスに関する研究が進められている。これらのスピンドバイスに用いられている磁性体薄膜、磁性体ナノ構造、多層薄膜構造の表面・界面における原子スケール・ナノスケールでの磁性とスピン状態の計測、さらにはスピン状態の制御を行うことが重要な研究課題となっている。ハーフメタル性を示す磁性材料と予想され^[4]、また高いキュリー温度 (858 K) をもつマグネタイト(Fe_3O_4)は、磁気トンネル接合素子などのスピンドバイスへの応用が期待されているが、期待されるほどの高性能なスピンドバイスが得られなかった。これはデバイス応用の薄膜の表面特性はバルク結晶内部と異なりスピン偏極度が低く、また、薄膜内部には高密度な逆位相境界(APB)と呼ばれる積層欠陥が成膜中に導入されることが原因である。APB のような欠陥における原子構造の摂動が、APB の両側の Fe 原子間の超交換相互作用を変化させ、隣接する領域、いわゆる逆位相領域 (APD) 間の反強磁性結合を引き起こす可能性が示唆されている^[5]。さらに、研究代表者は、APB が表面電荷秩序の連続性を阻害し、その結果として $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜表面の原子構造および電子状態が不均一であることを報告した^[6]。

2. 研究の目的

本研究では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜の表面スピン偏極度を回復するために炭素吸着や炭素膜の成膜をおこない、表面再構成構造や電子状態への影響を原子スケールで STM/STS およびスピン偏極 STM/STS (SP-STM/STS) 測定により明らかにすることを目標とした。これは、炭素吸着・炭素膜が反強磁性的に磁気結合している APB にどのように影響するか調査も含まれ、デバイス応用に向けた材料の最適化の観点からも重要な課題である。これらの測定のために従来のタングステン探針先端上に成膜した薄膜磁性体スピンプローブを用いるとともに、スピン偏極電子状態の定量的評価のために単結晶反強磁性体スピンプローブを開発した。

3. 研究の方法

STM/STS 測定試料の $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜は、これまでの研究と同様な方法で $\text{MgO}(001)$ 基板上にエピタキシャル成長することにより作製した^[6]。具体的には、劈開した $\text{MgO}(001)$ 基板を真空中で酸素雰囲気中の加熱により清浄化した後、基板温度 250°C 、酸素雰囲気中で Fe を成膜することで $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜を得た。膜厚は 20nm とした。STM/STS 測定にはタングステン探針を用いた。SP-STM/STS のスピンプローブとして、真空中で電子ビーム加熱により先端を結晶化したタングステン探針先端に数 nm 厚さの Fe 薄膜を成膜した磁性体薄膜スピンプローブと、Cr 薄膜を成膜した反強磁性体薄膜スピンプローブを主に用いた。単結晶反強磁性体スピンプローブの開発は、 $\text{MgO}(001)$ 基板上に厚さ $1\mu\text{m}$ 程度のエピタキシャル成膜した $\text{Cr}(001)$ 膜を微細加工することによっておこなった。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜表面への炭素吸着および炭素膜の成膜は、グラッシーカーボン板あるいはグラファイト板を $1800^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ 程度の温度になるように通電加熱することでおこなった。炭素吸着した $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜表面を STM/STS により評価した後、加熱効果を調べるために 300°C と 400°C で加熱を施し、同様に STM/STS および XPS による評価をおこなった。

4. 研究成果

作製した $\text{MgO}(001)$ 基板上のエピタキシャル $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜の表面は、これまでの研究成果と同様な最安定 B 面終端の $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ 再構成構造を示すことが分かった。B 面終端の $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ 再構成構造は、タングステン探針で取得した図 1 の STM 像に示すように、 $[110]$ 方向に Fe 原子列が波状の形状を示すことが特徴である。この再構成構造を LEED 回折パターンからも確認した (図 1 右下)。STM 像上部に観察される APB では Fe 原子列が 90° 回転しており、このような APB は膜内に多く形成される。この APB 間の APD は反強磁性的な結合をするため本研究は特に注目している。先行結果と同様に、APB が表面電荷秩序の連続性を阻害して表面の電子状態が不均一であることを STS 測定により確認した。

炭素吸着は、まずグラファイト板を用いて上述の清浄な $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜の表面に炭素吸着をおこなった。

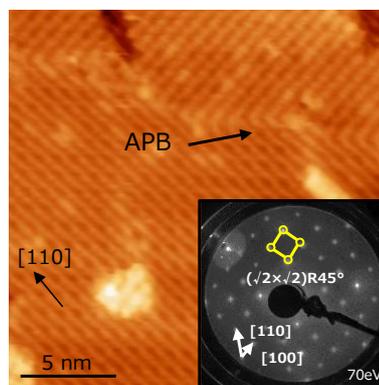


図 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜の STM 像。
 $V_s=1\text{V}$, $I_T=0.3\text{nA}$ 。スキャンサイズ：
 $20\times 20\text{nm}^2$ 。右下：70 eV で取得し
 た LEED 回折パターン。

炭素は単一原子として吸着する個所も見られたが、クラスター状の炭素が多いことが分かった。吸着した炭素原子上で測定した STS スペクトル(dI/dV)の電子状態は、炭素吸着がない表面上のスペクトルと類似しており、スピン偏極したダウンスピン由来の電子状態が観察されなかった。グラッシーカーボン板を用いた炭素吸着においては、グラファイト板を炭素源として使用するよりもクラスター状の炭素が少なくなることが分かった。これは、グラファイト板はグラファイト微結晶を板状に固めて作製されているため、通電加熱によりグラファイト微結晶が単一原子に分解されずに蒸発してグラファイト微結晶が吸着したためだと考えられる。炭素吸着原子上で取得した dI/dV スペクトルにはスピン偏極したダウンスピン由来の電子状態がみられず、結果として炭素吸着源による違いがなかった。

次に、単一原子が多く吸着したグラッシーカーボン板の蒸着源を用いて、 $Fe_3O_4(001)$ 薄膜の表面全体が炭素で覆われる程度まで炭素を成膜し、真空加熱による炭素膜の脱離、いわゆる昇温脱離を試み、均一な炭素原子の吸着の可能性を探った。図 2 はこれらの結果の STM 像を示す。昇温脱離をおこなう前の炭素は $Fe_3O_4(001)$ 薄膜表面全体を覆い、アモルファス状であることを LEED 回折パターンにより確認した (図 2(a))。300°C の昇温脱離では期待していた炭素原子の脱離が起き、部分的に Fe 原子の列が観察され、LEED は (1×1) 構造を示した (図 2(b))。これは、吸着炭素原子が減り $Fe_3O_4(001)$ 薄膜の表面上に規則的な吸着サイトを作ることを示唆した。しかし、 dI/dV スペクトルに堅調な変化がみられなかった。一方、昇温脱離温度を 400°C まで上げると LEED 回折パターンは 300°C で加熱した表面と同じ (1×1) 構造を示したが、より多くの Fe 原子列が現れた (図 2(c), (d))。また、図 2(e) に示す dI/dV スペクトルから分かるように、400°C で昇温脱離することによって -0.8eV 付近に堅調な電子状態が出現することが分かった。この電子状態は理論予測されたスピン偏極したダウンスピン由来の電子状態と類似することからスピン偏極度が回復されていると期待できる^[7]。

昇温脱離の効果を詳細に調べるために、XPS 測定をおこなった。C1s 領域の XPS スペクトルより、昇温脱離によって C1s のピークがブルーシフトし、水素や酸素との結合を含んだクラスター状炭素が脱離したと考えることができる。Fe2p3 スペクトルでは、400°C の加熱前の再表面 Fe 原子が全て Fe^{3+} となっているが、加熱後は Fe^{2+} の鉄原子由来のピークが現れることを確認した。脱離しなかった炭素原子により Fe^{3+} の鉄原子が部分的に還元され、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の割合は 1:1 の理想的な B 面に近づいていることを示唆した。したがって、本来のバルクのスピン偏極したダウンスピン由来の電子状態が表面に出現することになったと考えられる。

400°C で昇温加熱した $C/Fe_3O_4(001)$ 薄膜表面のスピン分解 STM の測定をおこなった。Fe 薄膜強磁性体スピンプローブと Cr 薄膜反強磁性体スピンプローブを用いても、原子スケールの STM 像が得られたもののスピン偏極したダウンスピン由来の電子状態が観測できなかった。これは表面作製の再現性が悪いというよりもスピンプローブ側の特性によるものと考えている。実際、薄膜スピンプローブは STM 測定中にその先端原子の構造が変化しやすいためスピン偏極特性を含む探針特性が変わりやすいことも指摘されている^[8]。

そこで、より安定なスピンプローブの実現のために $MgO(001)$ 基板の上にエピタキシャル成長させた Cr 膜を電子線リソグラフィとウェットエッチングによる微細加工をおこない、Cr 探針の作製技術を開発した。図 3 に示すように曲率半径が 50nm 程度の鋭い Cr 探針の作製に成功した。TEM 観察により探針先端の原子構造が $Cr(001)$ であることも確認した。STM 探針としての性能を評価したところ、 $Si(111) 7 \times 7$ 再構成表面の原子像と dI/dV スペクトルが通常のタンダステン探針で取得した結果と比べても劣らず、またバルク Cr 探針と同様な特徴を示すことから探針は良好であり、その再現性も良好であった。Au(111)表面を用いた dI/dV スペクトルの測定結果より、作製した Cr 単結晶スピンプローブの先端が (001) 面であることが示唆され、TEM 観察結果と一致した。特定な原子構造を持つことから安定性の向上のみならず、試料表面のスピン偏極率の定量評価の可能性も秘めており、高いスピン偏極度を有する炭素膜を

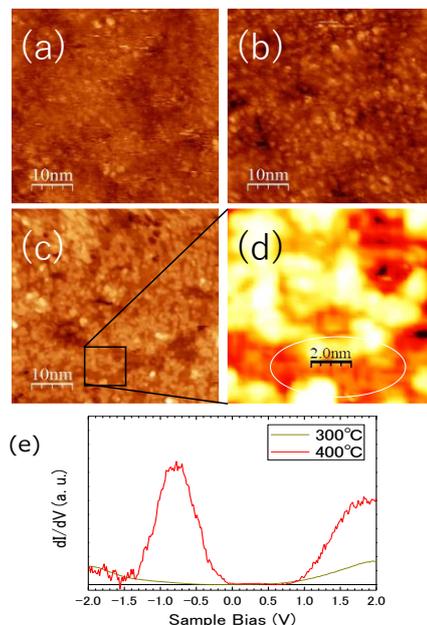


図 2 炭素成膜した $Fe_3O_4(001)$ 薄膜の STM 像 (a) 昇温脱離前、(b) 昇温脱離 300°C、(c) 昇温脱離 400°C。 $V_s = 1.2V$, $I_T = 0.3nA$ 。スキャンサイズ: $50 \times 50 nm^2$ 。(d) STM 像 (c) の拡大像。(e) 300°C と 400°C の昇温脱離した $Fe_3O_4(001)$ 薄膜表面の dI/dV スペクトル。

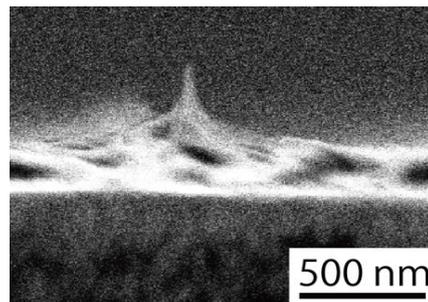


図 3 微細加工により開発した $Cr(001)$ 単結晶スピンプローブの SEM 像。

成膜した $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜の表面への応用が期待できる。

参考文献

- [1]. S. Woo *et al.*, *Nat. Mater.* **15**, 501 (2016).
- [2]. K. P. McKenna *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 5740 (2014).
- [3]. Y. Murakami *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 4133 (2014).
- [4]. A. Yanase *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 312 (1984).
- [5]. W. Eerenstein *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247204 (2002).
- [6]. A. Subagyo *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **244**, 4482 (2007).
- [7]. X. Sun *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 95 (2014).
- [8]. G. Rodary *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 152513 (2009).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Agus Subagyo, Yutaro Ono, Muraji Watanabe and Kazuhisa Sueoka
2. 発表標題 STM Study on Structural and Electronic Properties of Nanocarbon Deposited on Fe ₃ O ₄ (001) Surface
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田雄貴、Subagyo Agus、小野裕太郎、石原江湖、渡邊連、八田英嗣、末岡和久
2. 発表標題 高分解走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察のための Cr/MgO 探針の作製および評価
3. 学会等名 令和4年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Subagyo, S. Sato, K. Omi, K. Minami, Y. Ono, S. Ishikawa and K. Sueoka
2. 発表標題 Fabrication and characterization of crystalline Cr tips
3. 学会等名 2021 The International Conference on Nanoscience & Technology (ICN+T) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野 裕太郎、南 幸記、Subagyo Agus、樋浦 諭志、末岡 和久
2. 発表標題 マグネタイト表面の炭素吸着状態改善に関する研究
3. 学会等名 第82回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takao Okubo, Seichiro Ishikawa, Hirotaka Hosoi, Subagyo Agus and Kazuhisa Sueoka
2. 発表標題 Charge Ordering States on Fe304(001) Surface: A Comprehensive Comparison of NC-AFM and STM Observations
3. 学会等名 36th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊連、石原江 瑚、小野裕太郎、Subagyo Agus、末岡和久
2. 発表標題 炭素吸着したマグネタイト表面のSTM/STS測定
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 雄貴、Subagyo Agus、渡邊 連、石原 江湖、八田 英嗣、末岡 和久
2. 発表標題 エピタキシャルCr/MgO探針の作製およびSTMへの応用
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩崎翔大、Subagyo Agus、石原江瑚、八田英嗣、末岡和久
2. 発表標題 グラフェン上のFe304薄膜の作成および評価
3. 学会等名 第 59 回 応用物理学会北海道支部 第20 回 日本光学会北海道支部 合同学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 石原江瑚、Subagyo Agus、 山田雄貴、 渡邊連、 八田英嗣、 末岡和久
2. 発表標題 Au(111) 基板上のFe304(111)薄膜の作製および評価
3. 学会等名 第 59 回 応用物理学会北海道支部 第20 回 日本光学会北海道支部 合同学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------