

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790004

研究課題名(和文) スピン偏極STMによる磁性ナノドットの磁化反転ダイナミクスの直接観測

研究課題名(英文) Direct observation of dynamic magnetization reversal in magnetic nano-dots using spin-polarized STM

研究代表者

宮町 俊生 (MIYAMACHI, Toshio)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10437361

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)：本研究は高品質な強磁性窒化鉄ナノ磁性体の作製法を確立し、その電子・磁気状態を制御することを目的とした。走査トンネル顕微鏡(STM)による構造観測の結果、加熱温度の精密制御によって原子レベルで欠陥の少ない窒化鉄ナノ磁性体を作製できることを見出した。電子・磁気状態についてはX線吸収分光/X線磁気円二色性(XAS/XMCD)測定により調べ、窒化鉄ナノ磁性体の磁化反転ダイナミクスを理解する上で重要な磁気モーメントや磁気異方性が原子欠陥密度に大きく依存することがわかった。さらに、上記、磁気特性が磁性体との磁気結合により制御できることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the work is to establish the fabrication method of high-quality ferromagnetic iron nitride nano-dots, and to control their electronic and magnetic properties. We have investigated structural properties of nano-dots by scanning tunneling microscopy (STM) and found that the strict control of the annealing temperature is crucial to fabricate defect free nano-dots on the atomic scale. X-ray adsorption spectroscopy/X-ray magnetic circular dichroism (XAS/XMCD) measurements have been performed to study electronic and magnetic properties of nano-dots. We have revealed that the magnetic moments and magnetic anisotropy of nano-dots, which are important to understand the magnetization dynamics, strongly rely on the density of the atomic defects. Furthermore, we have shown that the above magnetic properties of nano-dots can be tuned by the magnetic coupling with magnetic materials.

研究分野：ナノスケール磁性

キーワード：走査トンネル顕微鏡 放射光 ナノ構造 窒化鉄

1. 研究開始当初の背景

窒化鉄は $Fe_{16}N_2$ や Fe_4N の組成比で高保持力や高磁気異方性を示すことがバルクで近年報告され、ネオジム磁石を代替するレアメタルフリー永久磁石として近年、注目を集めている。しかし、形状が薄膜やナノ構造になり、その厚さが原子層程度になると実験的に観測される磁気モーメントの値が理論値の半分以下しか得られないことが問題になっていた。磁気モーメント低下の原因として、原子スケールでの欠陥に起因する電子・磁気状態の空間的乱れが挙げられるが、高い空間分解能で構造と電子・磁気状態を評価可能な手法での研究が行われておらず、その詳細は明らかになっていなかった。

本研究代表者はこれまでに原子分解能で試料の構造と電子・磁気状態の直接観察が可能なスピン偏極トンネル顕微鏡 (STM) と元素選択的に試料の平均的な電子・磁気状態が議論可能な放射光 X 線吸収分光/X 線磁気円二色性 (XAS/XMCD) 測定を相補的に組み合わせ、原子スケールでの磁性研究を行ってきた。マイクロ磁性～マクロ磁性を繋ぐ本研究手法を用いることにより窒化鉄ナノ磁性体の磁気モーメント低下の原因を原子スケールで根源的に理解し、その磁気特性を向上させる基礎的原理を明らかにすることは基礎・応用の両観点から重要であると考えた。

2. 研究の目的

本研究は高品質な窒化鉄ナノ磁性体の作製法を確立し、その本質的な電子・磁気状態の解明・制御を目的とする。そのためにまず、様々な成長条件によって作製した窒化鉄ナノ磁性体の構造を STM 観察により原子分解能で明らかにし、原子レベルで欠陥の少ない試料作製法を確立する。構造制御によって作製した高品質な窒化鉄ナノ磁性体の STM 分光測定を行い、状態密度のエネルギー準位や空間分布も調べる。次に、成長条件の異なる窒化鉄ナノ磁性体の XAS/XMCD 測定を行い、STM 観察によって明らかにした構造と電子状態の原子スケールでの違いがマクロな磁気特性 (磁気モーメント、磁気異方性等) に及ぼす影響を理解する。さらに、窒化鉄ナノ磁性体の電気・磁気状態の制御を目的として、表面に磁性ナノドットを吸着させ、界面に生じる磁氣的相互作用によって引き起こされる窒化鉄ナノ磁性体の電子・磁気状態の変化を調べる。

最終的に STM および XAS/XMCD 測定によって構造および電子・磁気状態の詳細を明らかにした窒化鉄ナノ磁性体のスピン偏極 STM 測定を行い、原子スケールでの磁気構造観察を行う。さらに、STM 磁性探針-試料間に流れるスピン偏極トンネル電流や電場を利用した磁化方向のスイッチングを試み、窒化鉄ナノ磁性体の磁化反転ダイナミクスの解明を目指す。

3. 研究の方法

(1) 窒化鉄ナノ磁性体は (1) 窒素 (N) を Cu(001) 清浄表面に吸着させ、(2) N/Cu(001) 表面に鉄 (Fe) を蒸着し、(3) Fe/N/Cu(001) 表面を 700~750 K で加熱することにより作製する。窒化鉄ナノ磁性体のサイズや形状および原子欠陥密度は窒素吸着量、鉄蒸着量、基板加熱温度を系統的に変化させることにより制御できる。

(2) STM 観察は超高真空中、極低温 (液体窒素または液体ヘリウム温度) 環境下で行い、各成長条件で作製した窒化鉄ナノ磁性体の構造および電子状態を原子分解能で明らかにする。

(3) XAS/XMCD 測定は高磁場、極低温環境下で測定が可能な UVSOR BL4B の装置を用いて全電子収量法にて行った (試料温度 7-150 K、印加磁場 0-±5T)。磁気モーメントの軌道成分をスピン成分から分離して定量評価可能な XMCD の特性を活かし、その面直・面内成分の差から磁気異方性エネルギーを求めた。

4. 研究成果

(1) 構造制御法の確立

先行研究より、Cu(001) 表面上の窒化鉄ナノ磁性体は Fe_4N の結晶構造をとり、単原子層の場合、 Fe_2N 面が成長することがわかっている (図 1a)。本研究では単原子層窒化鉄ナノ磁性体に着目した。

窒素を十分量吸着させ、加熱温度が 750 K の場合、鉄蒸着量の増大に伴って窒化鉄ナノ磁性体のサイズ、形状が単原子層ナノドット～単原子層膜と変化することがわかった。 Fe_2N 面は Cu(001) 表面上ではバルク中での c(2×2) 構造とは異なり、p4gm(2×2) 構造をとることが STM による原子分解能構造観察の結果から明らかとなった (図 1b)。一方、原子欠陥密度は加熱温度に大きく依存することがわかった。加熱温度が 750 K の場合、高品質な窒化鉄ナノ磁性体の成長が確認されたが、加熱温度の減少に伴い、原子欠陥密度が著しく増大することがわかった (図 1c)。以上の結果から、高品質な窒化鉄ナノ磁性体を作製するために加熱温度の精密制御する必要があることが明らかとなった。

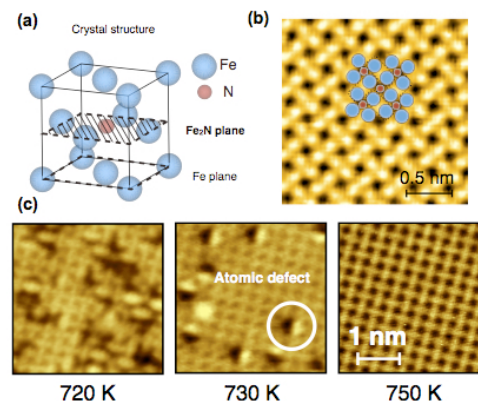


図 1 : (a) Fe_4N 結晶構造. (b) Fe_2N 面の原子分解能像. (c) 原子欠陥密度の加熱温度依存性

(2) STMによる構造および電子状態観察

構造制御によって原子欠陥の無い高品質な窒化鉄ナノ磁性体を作製し、その構造および電子状態の詳細をSTM観察によって調べた。まず、試料-STM探針間の電圧値 V を一定に保ち(+ 0.25 V)、トンネル電流値 I を変えながら窒化鉄ナノ磁性体表面のSTM観察を行った。結果、 $I=45$ nA の場合は Fe_2N 面の原子配列を反映した $p4gm(2 \times 2)$ 構造が明瞭に観測された。しかし、トンネル電流値の減少につれ $p4gm(2 \times 2)$ 構造は不鮮明になり ($I=10$ nA)、 $I=0.1$ nA では $c(2 \times 2)$ 構造にSTM像が変化することがわかった (図 2a)。STM像は、試料の原子配列や表面電子状態を反映し、トンネル電流 I 、電圧 V 、試料-STM探針間距離 d 、ジュール熱 $P = I \times V$ 、電場 $E = V/d$ 等、様々な要因によって変化することがこれまでに報告されている。観測されたSTM像の変化の起源を明らかにするため、様々な電圧でのSTM像が変化する閾値トンネル電流を調べた。結果、STM像は一定の試料-STM探針間距離 d で $p4gm(2 \times 2)$ 構造 \Rightarrow $c(2 \times 2)$ 構造に変化することがわかった (図 2b)。

STM像の変化を引き起こすメカニズムを理解するため、さらに試料-STM探針間距離を変化させながらSTM分光測定を行った (図 2c)。エネルギー準位+0.2 eVに鉄の3d状態に由来するピーク構造が観測された。STM探針が表面に近い場合には表面鉄原子の3d電子状態からのトンネル電子を探針が主に検出し、鉄原子の表面配列に一致する像が観察されるが (領域: 赤)、探針が表面から遠ざかると、波動関数の浸み出し距離が短い3d電子状態からのトンネル電子が少なくなり、s p電子状態からのトンネル電子の寄与が大きくなり (領域: 青)、表面原子配列とは一致しない像に変わると解釈できる。

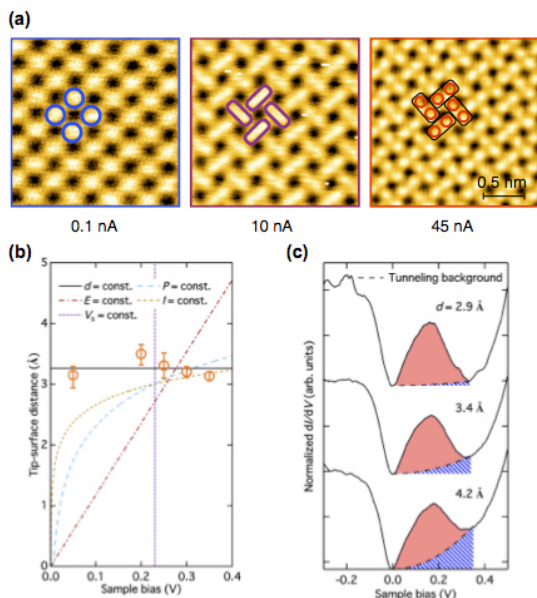


図2: (a) STM像のトンネル電流依存性. (b) 試料-STM探針距離の電圧依存性. (c) 試料-STM探針距離依存STM分光測定

(3) XAS/XMCD測定による磁気状態の解明

①原子欠陥が磁気状態に与える影響

加熱温度の精密制御によって原子欠陥密度を変化させ (図 1c 参照)、ミクロな構造の違いが窒化鉄単原子膜のマクロ磁気特性 (磁気モーメント、磁気異方性) に及ぼす影響を調べた。原子レベルで欠陥のない高品質な窒化鉄単原子膜 (加熱温度 750 K) は強い面内磁気異方性を示し (図 3)、約 100 K 程度まで強磁性を維持していることがわかった。また、見積もられた磁気モーメントは理論値とよい一致を得た (実験値: $1.8 \mu_B/\text{atom}$ 、理論値: $1.7 \mu_B/\text{atom}$)。しかし、加熱温度の減少につれ磁気モーメントの減少が観測され、加熱温度 720 K の場合には XMCD シグナルが観測されず、磁性が消失していることが明らかとなった。本測定より、マクロ磁気特性を理解するためのミクロ構造 (原子欠陥) の重要性が示された。

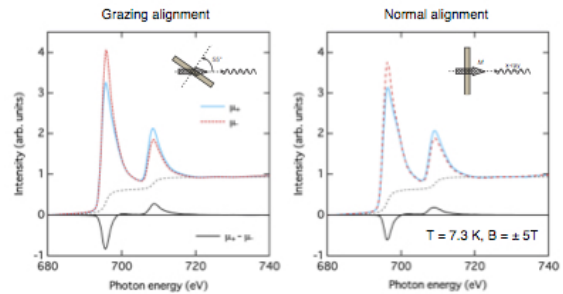


図3: 窒化鉄単原子膜のXMCD測定.

②磁性ナノドットとの磁気結合による磁気状態の制御

窒化鉄ナノ磁性体の電子・磁気状態を制御することを目的として、窒化鉄単原子膜の磁気特性が吸着した Co ナノドットとの磁気結合により受ける影響を調べた。XAS/XMCD測定前に行ったSTMによる構造観察から幅約 2 nm の Co ナノドットがバイレイヤー成長していることを明らかにしている。Co ナノドットと窒化鉄単原子膜の XMCD シグナルが同符号だったことから両者は強磁性的に結合していることがわかった。Co ナノドットの吸着に依らず窒化鉄単原子膜は面内容易磁化を示したが、XMCDシグナルの大幅な増大が観測された。強磁性 Co ナノドットとの磁気結合によって窒化鉄単原子膜の磁気状態が変化したと考えられる。

本研究により、窒化鉄ナノ磁性体のスピン偏極 STM測定を遂行する上で必要な (1) 原子スケールでの構造、(2) スピン偏極した電子状態 (表面鉄原子の 3d 電子状態) のエネルギー準位、(3) 容易磁化方向および (4) キュリー温度を明らかにすることができた。今後、スピン偏極 STMを用いた窒化鉄ナノ磁性体の磁気構造観察や磁化反転ダイナミクスの詳細を調べていく予定である。

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 6 件)

1. Y. Takahashi, T. Miyamachi, K. Ienaga, N. Kawamura, A. Ernst, and F. Komori, "Orbital Selectivity in Scanning Tunneling Microscopy: Distance - Dependent Tunneling Process Observed in Iron Nitride" *Phys. Rev. Lett.* **116**, 056802 (2016). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevLett.116.056802
2. S. Gueddida, M. Gruber, T. Miyamachi, E. Beaurepaire, W. Wulfhekkel, and M. Alouani, "Exchange Coupling of Spin-Crossover Molecules to Ferromagnetic Co Islands" *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (5), 900 (2016). 査読有
DOI:10.1021/acs.jpcllett.6b00172
3. L. Zhang, A. Bagrets, D. Xenioti, R. Korytár, M. Schackert, T. Miyamachi, F. Schramm, O. Fuhr, R. Chandrasekar, M. Alouani, M. Ruben, W. Wulfhekkel, and F. Evers, "Kondo effect in binuclear metal-organic complexes with weakly interacting spins" *Phys. Rev. B* **91**, 195424 (2015). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.91.195424
4. T. Miyamachi, T. Kawagoe, S. Imada, M. Tsunekawa, H. Fujiwara, M. Geshi, A. Sekiyama, K. Fukumoto, F. H. Chang, H. J. Lin, F. Kronast, H. Dürr, C. T. Chen, and S. Suga, "Spin reorientation and large magnetic anisotropy of metastable bcc Co islands on Au(001)" *Phys. Rev. B* **90**, 174410 (2014). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.90.174410
5. M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, E. Beaurepaire, Wulf Wulfhekkel, and T. Miyamachi "Spin state of spin-crossover complexes: From single molecules to ultrathin films" *Phys. Rev. B* **89**, 195415 (2014). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.89.195415
6. T. Balashov, T. Miyamachi, T. Schuh, T. Märkl, C. Bresch, and W. Wulfhekkel, "Dynamic magnetic excitations in 3d and 4f atoms and clusters" *Surf. Sci.* **630**, 331 (2014). 査読有
DOI:10.1016/j.susc.2014.07.025

[学会発表] (計 30 件)

1. 高橋文雄, 宮町俊生, Antonov Victor, 高木康多, 魚住まどか, 横山利彦, Ernst Arthur, 小森文夫: 「鉄窒化物数原子層膜の磁性および電子状態」、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 22 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)。
2. 中島脩平, 河村紀一, 宮町俊生, 小森文

夫: 「STM および LEED による Fe/Cu(001) 基板上の Mn 超薄膜の研究」、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 22 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)。

3. 家永紘一郎, 高橋文雄, 河村紀一, 山田正道, 宮町俊生, 小森文夫: 「Cu(001) 上に形成された六方晶窒化鉄原子層の周期歪みと局所電子状態」、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 22 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)。
4. 宮町俊生, 小西優祐, 小森文夫: 「量子閉じ込め効果を示す原子層窒化銅島のポテンシャル形状」、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 22 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)。
5. 服部卓磨, 山田正理, 宮町俊生, 小森文夫: 「窒素吸着 Cu(001) 表面における水素化反応の窒素被覆率依存性」、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)。
6. 宮町俊生: 「走査トンネル顕微鏡と放射光を用いた原子レベルでの表面磁性研究」、第 11 回日本表面科学会放射光表面科学研究部会・SPRUC 顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム、2016 年 3 月 15 日、大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県・佐用郡)、招待講演。
7. 宮町俊生: "Connecting micro and macro electronic and magnetic properties on the atomic scale"、分野融合研究グループ「ナノデバイス科学研究会」第 2 回実用スピントロニクス新分野創成研究会、2016 年 3 月 10 日、グランパークプラザ (東京都・港区)、招待講演。
8. 宮町俊生: 「走査トンネル顕微鏡と放射光による原子スケール複合表面磁性研究」、広島大学第 490 回物性セミナー、2016 年 3 月 3 日、広島大学 (広島県・東広島市)、招待講演。
9. T. Miyamachi, Y. Takahashi, K. Ienaga, N. Kawamura, A. Ernst, and F. Komori: "Distant-dependent tunneling process in scanning tunneling microscopy: Orbital selectivity observed in iron nitride", The Symposium on Surface and Nano Science 2016 (SSNS' 16), 2016 年 1 月 15 日, 新富良野プリンスホテル (北海道・富良野市)。
10. 宮町俊生: 「STM 屋が放射光を使った原子スケール磁性研究」、相互作用が生み出す新奇現象に関する研究会、2016 年 1 月 12 日、広島大学 東京オフィス (東京都・港区) 招待講演。
11. S. Nakashima, T. Miyamachi, and F. Komori: "STM and STS study of the Mn layers on Fe/Cu(001)", The 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), 2015 年 12 月 10 日, ヒルトンニセコビレッジ (北海道・虻田郡)。

12. K. Ienaga: "Atomic-scale characterization of iron nitride ultrathin films", The International Conference on Small Science (ICSS 2015), 2015年11月6日, Holiday Inn Resort (Phuket, Thailand), Invited.
13. T. Miyamachi, Y. Takahashi, K. Ienaga, N. Kawamura, A. Ernst, and F. Komori: "Orbital selective tunneling processes observed in atomic layer iron nitride compounds", 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC' 15), 2015年10月26日, くにびきメッセ (島根県・松江市) .
14. 高橋文雄, 宮町俊生, 高木康多, 魚住まどか, 家永紘一郎, 河村紀一, Arthur Ernst, 横山利彦, 小森文夫: 「鉄窒化物薄膜の構造と磁性」、日本物理学会 2015年秋季大会、2015年9月19日、関西大学 (大阪府・吹田市) .
15. 宮町俊生, 小森文夫: 「原子層窒化銅島の量子閉じ込め効果」、日本物理学会 2015年秋季大会、2015年9月19日、関西大学 (大阪府・吹田市) .
16. 河村紀一, 高橋文雄, 家永紘一郎, 宮町俊生, 小森文夫: 「鉄窒化物超薄膜の作製とその表面磁気光学効果の観測」、日本物理学会 2015年秋季大会、2015年9月18日。関西大学 (大阪府・吹田市) .
17. 中島脩平, 高橋文雄, 家永紘一郎, 宮町俊生, 小森文夫: 「走査トンネル顕微鏡による Cu(001) 基板上的 Fe 薄膜表面の構造最適化」、日本物理学会 2015年秋季大会、2015年9月18日、関西大学 (大阪府・吹田市) .
18. K. Ienaga, Y. Takahashi, N. Kawamura, M. Yamada, T. Miyamachi, and F. Komori: "Formation of hexagonal Fe-N atomic layer on Cu (001)", The 31st European Conference on Surface Science (ECOSS-31), 2015年9月2日, Centre de Convencions Internacional de Barcelona (CCIB) (Barcelona, Spain).
19. 宮町俊生: 「走査トンネル顕微鏡と放射光による原子レベルでの複合磁性研究」第5回光科学異分野横断萌芽研究会、2015年8月6日、ホテル竹島 (愛知県・蒲郡市) 招待講演.
20. Y. Takahashi, K. Ienaga, N. Kawamura, T. Miyamachi, A. Ernst and F. Komori: "Inherent orbital-selective tunneling in a STM measurement", The 20th International Conference on Magnetism (ICM2015), 2015年7月10日, Palau de Congressos de Catalunya, Pl. Europa, L' Hospitalet del Llobregat, (Barcelona, Spain).
21. T. Miyamachi: "Orbital selective tunneling process observed in monatomic layer iron nitride nanostructure" The2015 EMN Istanbul Meeting, 2015年7月1日, BEST WESTERN PLUS The President Hotel (Istanbul, Turkey), Invited.
22. T. Miyamachi: "Orbital selectivity in STM: distant-dependent tunneling process observed in iron nitride", NPSMP 2015: Spins at Surfaces, 2015年6月9日, 東京大学物性研究所, (千葉県・柏市) .
23. 高橋文雄, 家永紘一郎, 河村紀一, 宮町俊生, 小森文夫: 「鉄窒化物薄膜の構造および電子状態の研究」、日本物理学会第70回年次大会、2015年3月24日、早稲田大学 (東京都・新宿区) .
24. 山田正理, 家永紘一郎, 高橋文雄, 河村紀一, 宮町俊生, 小森文夫: 「Cu(001) 面上に形成した六方構造単原子鉄窒化膜の構造モデル」、日本物理学会第70回年次大会、2015年3月24日、早稲田大学 (東京都・新宿区) .
25. 河村紀一, 高橋文雄, 家永紘一郎, 宮町俊生, 小森文夫: 「鉄窒化物原子層の結晶成長とその場 LEED 観測」、日本物理学会第70回年次大会、2015年3月21日、早稲田大学 (東京都・新宿区) .
26. T. Miyamachi, N. Kawamura, M. Yamada, T. Iimori and F. Komori: "Structural, electronic and magnetic properties of Fe thin film on Cu(001) revisited by atomically resolved observation", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 2014年11月4日, くにびきメッセ (島根県・松江市) .
27. M. Yamada, T. Miyamachi and F. Komori: "Structural Relaxation on a Highly-Compressed Cu(001) Surface", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 2014年11月4日, くにびきメッセ (島根県・松江市) .
28. Y. Takahashi, K. Ienaga, N. Kawamura, T. Miyamachi and F. Komori: "Orbital-Selective Tunneling Process Observed in Atomic-Layer Iron Nitride", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7) 2014年11月4日, くにびきメッセ (島根県・松江市) .
29. 家永紘一郎, 高橋文雄, 河村紀一, 山田正理, 宮町俊生, 小森文夫: 「Cu(001) 上の窒化鉄原子層の微細構造」、日本物理学会 2014年秋季大会、2014年9月8日、中部大学 (愛知県・春日井市) .
30. 高橋文雄, 家永紘一郎, 河村紀一, 宮町俊生, 小森文夫: 「STMによる鉄窒化物原子層・ナノドットの表面電子状態の研究」、

日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 7 日、中部大学（愛知県・春日井市）。

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://komori.issp.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮町 俊生 (MIYAMACHI, Toshio)
東京大学物性研究所・助教
研究者番号：10437361

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし