

# スピン計測—スピン SPM の開発とスピン制御—

武笠 幸一 (北海道大学大学院工学研究科)

物質表面のスピン状態を観測する 2 種類の走査プローブ顕微鏡を開発した。すなわち試料表面の状態に影響を与えない GaAs 劈開(薄膜)探針を用いたスピン偏極走査型トンネル顕微鏡 (SP-STM) で Fe(100) エピタキシャル薄膜のスピン偏極の観測および、非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) を用いて反強磁性 NiO 単結晶劈開面について原子分解能で交換相互作用の観測(EFM)に成功した。またナノ構造物質における新奇なスピン現象を予測出来た。

## Spin Investigation-Development of Spin SPM and Control of Spin States

Koichi Mukasa (Hokkaido University)

We have succeeded in observing the spin-dependent images of Fe (100) epitaxial thin films by using STM with an optically pumped GaAs cleaved tip(SP-STM) and also observing on an atomic scale the exchange interaction images of cleaved NiO (100) surface by means of non-contact atomic force microscope (NC-AFM) using transition metal coated tip. We have also studied spin electronic states of an SPM environment, using first principles molecular orbital calculations, that is, the GaN nano-cluster, a desorption of hydrogen atom from the Si surface in the STM environment and Au nano-wire configurations.

## 1. 研究テーマ

### 「スピン計測ースピンスPMの開発とスピン制御ー」

研究代表者： 武 笠 幸 一 （北海道大学大学院工学研究科）

## 2. 研究の概要

基本構想としては、電子についての従来の視点である質量・電荷から脱却して「スピンの視点」で考える新分野、すなわちスピンの関与する量子現象を積極的に用いた新世界を切り拓くことを目的とする。物質表面のスピン状態を原子分解能で測定可能な走査プローブ顕微鏡（スピンスPM）ースピンス偏極STM(SP-STM)および交換相互作用力顕微鏡(EFM)の開発を行う。これはナノ構造の磁性の研究ならびに磁気記録等応用面においても強力な計測手段を提供することになる。本研究ではスピン状態の計測・理解からスピン制御を行い、表面物質層の創製を行おうとするものである。

### (1) スピンス偏極STM(SP-STM)の開発（末岡、アグス）

SP-STMグループでは、非強磁性体プローブを用いた走査型トンネル顕微鏡により表面電子状態のスピン偏極度を測定、SP-STM画像として可視化する方法を確立することを目指し、「半導体中に光励起したスピンス偏極電子をスピンス偏極した磁性体表面電子状態へ注入する」実験系を構築した。

#### 1) 表面電子状態の良く定義された磁性体薄膜試料の作製

SP-STM実験を行うためには、表面電子状態が既知の磁性体表面を作製する必要がある。本研究の多くの時間はこの表面の作製方法を確立することに費やし、最終的には0.5eVにスピンス偏極した表面準位を有する $c(2\times 2)$ Fe薄膜を短時間で再現性良く作製できるようになった。この研究によりSP-STM実験のための標準試料を得ることが出来た。

#### 2) 半導体スピンスプローブの作製方法の検討

本研究では、スピンス検出用プローブと試料表面の間の磁気双極子相互作用による表面磁気状態への影響を避けるために、非強磁性探針を用いることとし、円偏光励起化合物半導体をスピンスプローブとして採用した。安定で再現性のよいSTM測定を行うためには、先端が先鋭で構造の安定したプローブを作製する必要があり、様々な作製手法について検討を行った。清浄な試料表面を用いた実験では、単結晶基板を硫化アンモニウム中で劈開して作製したプローブでスピンス信号を得ることが出来ることが分かった。

#### 3) スピンス画像取得のための画像化方法の検討

ここまで、光励起化合物半導体スピンスプローブを用いたSP-STM実験では、バルクの電子準位への電子注入を行っていたために、スピンス依存のトンネル電流成分は数%以下と小さく、表面凹凸に依存するトンネル電流変化のクロストークがあり、明確なスピンス像とすることが出来なかった。そこで非占有準位にある状態密度の高いスピンス偏極した表面準位へのスピンス注入をすることを提案した。表面準位ピークでのバイアス点をフィールドバック設定点としCITSを行い、右円偏光

照射時と左円偏光照射時のI-V曲線の違いを見ると、正バイアス側で大きな電流変化として検出されることを見出した。この方法は本研究で見出した新しい測定方法であり、左右円偏光の差からスピン像を再現するとS/Nの良いスピン偏極像が容易に得られる。

本研究の成果は、半導体中に励起したスピン偏極電子を、効率的に磁性体表面に注入するための指針を実験的に検証したものであり、磁性体表面における表面電子状態のスピン偏極度計測手法を提供するものである。また、励起したスピン偏極電子がどのようにスピン偏極トンネル効果に現れるのかを明らかにし、測定の条件・探針の作製表面状態の制御方法について新たな知見を得たものである。

## (2) 交換相互作用力顕微鏡(Exchange Force Microscope : EFM)の開発 (細井、中村)

EFMは磁性体探針と磁性体試料間に働く交換相互作用を力として直接検出する顕微法であり、絶縁体表面や有機・生体分子の磁性を原子スケールで評価できるものと期待される。

### 1) 交換相互作用の理論的検討

実験技術開発に先立ち、探針および試料として1組のFe薄膜を用いたモデルで第一原理計算を行い、探針・試料間に働く相互作用力の理論的検討を行った。その結果、①探針・試料間距離が1.4~5.0Åの領域で交換相互作用が支配的となり、大きさは $10^{-9}$ ~ $10^{-11}$  [N]であること、②交換相互作用力は表面原子サイトに大きく依存し、原理的には原子分解能観察が可能であることを明らかにした。

### 2) 非接触原子間力顕微鏡(Non-contact Atomic Force Microscope : NC-AFM)技術の確立

この条件を満たす測定技術として、NC-AFMに着目した。原子像観察には清浄表面の作製技術が必要不可欠であることが分かり、交換相互作用検出用試料としてのNiO(100)劈開表面の作製に超高真空下における清浄かつ平坦な劈開表面の作製技術の開発を行った。劈開用試料ホルダ等の数度にわたる試作を行い、NiOの場合へき開は困難を極めたが、徹底的な条件出しを行うことで、再現性のよい表面が得られた。

### 3) 反強磁性体NiO(100)表面の原子像観察

NiOは反強磁性体であり、磁気双極子相互作用が軽減されると考えられ、NiO(100)表面にはスピン配列が反平行となるNi原子が存在する。Si探針による観察を試み、世界に先駆けて原子像観察に成功した。次に、交換相互作用力の検出に向けて、強磁性体探針を用いてNC-AFM観察を行った。データ解析方法「重ね焼き法」を考案し、スピン偏極度を表す原子高さの非対称性の大きさは結晶方位に依存していることが分かり、この異方性は反強磁性体のスピン配列と一致した。また、Si探針の場合には形状非対称性が観察されてないことから、この非対称性はFe探針に起因するものと考えられ、強磁性体探針を用いたNC-AFMにより交換相互作用力の検出に成功したことになる。

### (3) ナノ構造におけるスピン (澤村)

#### 1) ナノ構造の磁性発現機構 —III-V族化合物ナノ構造における自発的スピン偏極の理論的研究

走査型プローブ顕微鏡の探針に適したGa<sub>N</sub>探針尖端のナノ構造の磁性を現象論的、第一原理的に調べた。Ga<sub>N</sub>探針尖端のピラミッド型構造を模型化したクラスタは計6種となる。全系でスピン多重度はハイスピンを示す。これから探針尖端のナノ構造内ではスピンの自発的に偏極していることが予想される。今後、自発的にスピン偏極した探針はスピン偏極走査型顕微鏡などのスピン検出装置、スピン注入プローブ、スピン制御プローブとして使用する事が期待される。

#### 2) 走査型プローブ顕微鏡探針による原子制御の理論 —プローブによるスピン状態制御

走査型トンネル顕微鏡探針を用いた原子制御については、実験的に広く行われているが、その理論についてはまだ未知な部分が多い。特にSi表面上の吸着H原子の脱離については脱離エネルギーの大きさから脱離は当初困難と考えられたが、本研究では、STM環境におけるH原子のポテンシャル・エネルギー面(PES)を用いて説明がなされた。Si面とH原子間にAu探針からトンネル注入されたスピン状態が反結合を誘起して生ずる事が分かった。この機構はナノスケールにおける電気化学的過程を示し、スピンを用いた化学結合の生成・崩壊のコントロール法を理論的に開拓した。

#### 3) ナノワイヤの構造とスピン電子状態 —異常原子間距離の生成と崩壊

STM環境で金原子架橋が透過型電子顕微鏡で観測され、異常原子間距離が見られた。本研究では、第一原理的計算によるスピン電子状態からこの現象の原理を示した。STM環境にできる原子架橋は、探針-表面間距離の制御により、唯一ナノ構造におけるスピン状態を直接制御する手法を与える。

### (4) 磁気抵抗効果による交換相互作用の検出 (木村)

微細な磁気抵抗(MR)素子を搭載したマイクロカンチレバーを作製し、これを用いて高密度なプローブ-試料間距離制御が可能な走査型磁気抵抗効果顕微鏡(SMRM)を開発した。素子幅500nmの微細なMR素子を形成し、素子特性を確認した。微細磁気構造解析のための強力なツールになるとともに、交換相互作用を介した表面磁性検出に、またICテスト等への応用が期待される。また任意形状の清浄表面を持つ微細薄膜構造を超高真空下でin-situに形成出来る微細シャドウマスクを開発した。

### (5) ミクロな表面磁性 (アイレアス)

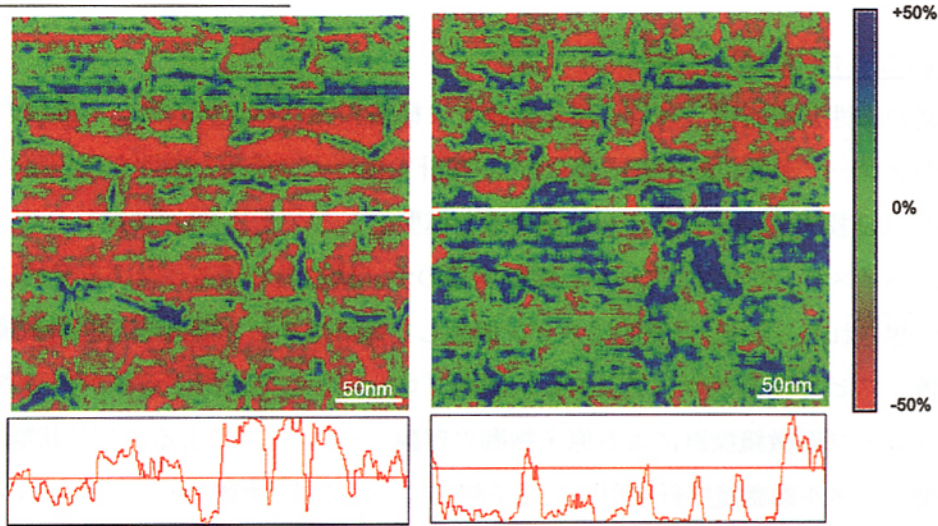
Cuの表面粗さを蒸着速度と基板温度で制御し、この上に成膜したfcc Fe薄膜の磁気モーメントと表面粗さ(基板モルフォロジー)に相関のあることを確かめた。

### (6) 強磁性/絶縁物/金属 平面型接合におけるトンネリング (アイレアス)

スピン偏極電子の強磁性金属から半導体への注入を強磁性/AlGaAs/p-GaAs接合におけるルミネッセンスの円偏光から確かめた。

### 3. 主要成果の図表による説明

#### (1) スピン偏極STM(SP-STM)の開発



(a)  $H=+150e$  (2ms) 残留磁化状態  
 (b)  $H=-150e$  (2ms) 残留磁化状態  
 図 Fe/MgO  $c(2 \times 2)$  表面のスピンの像。  
 円偏向および印加磁場方向依存性が見られる。  
 (Set point:-1.0V Image Point:+1.5V)

#### (3) ナノ構造におけるスピン



図1 GaNナノ構造のクラスター模型。それぞれの先端原子はGaかNのいずれかであるため、クラスター模型は計6種となる。すべてのナノ構造においてスピンは自発的に偏極していることが、フント則、および第一原理的分子軌道から示された。

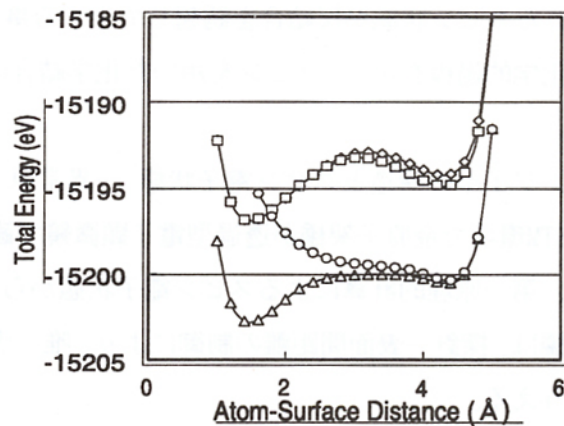
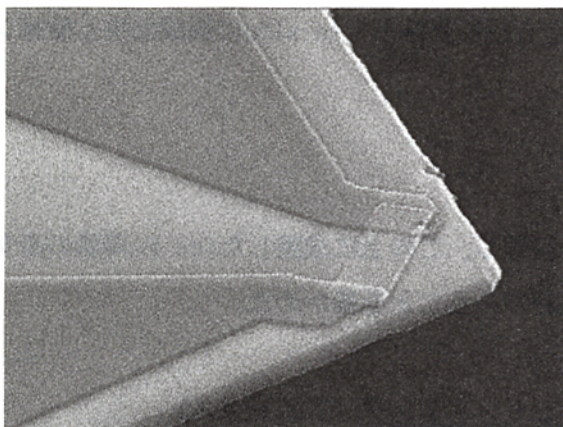


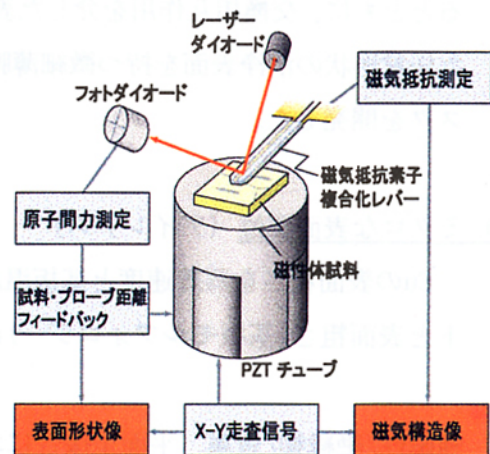
図2 走査型トンネル顕微鏡下におけるAu探針-Si面の吸着H原子のポテンシャル・エネルギー面。探針のハイスピン状態がH-Si間の軌道にトンネルし、反結合を引き起こすため、水素が脱離する。

- singlet (no field)
- singlet sample-negative 0.1V/Å
- △ triplet (no field)
- ◇ triplet sample-negative 0.1V/Å

#### (4) 磁気抵抗効果による交換相互作用の検出



SMRMカンチレバー



走査磁気抵抗効果顕微鏡 (SMRM)

図 素子幅500nmの微細磁気抵抗素子が作製可能となり走査磁気抵抗効果顕微鏡 (SMRM) としての動作確認が出来た。

## (2) 交換相互作用力顕微鏡 (EFM) の開発

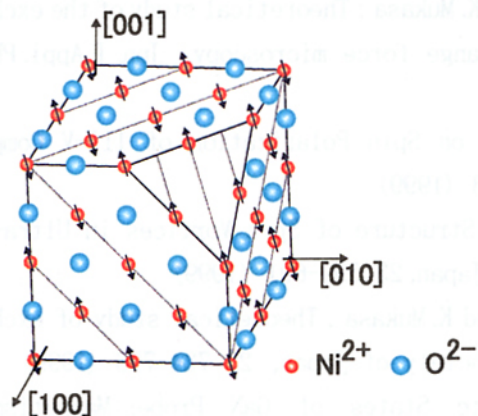
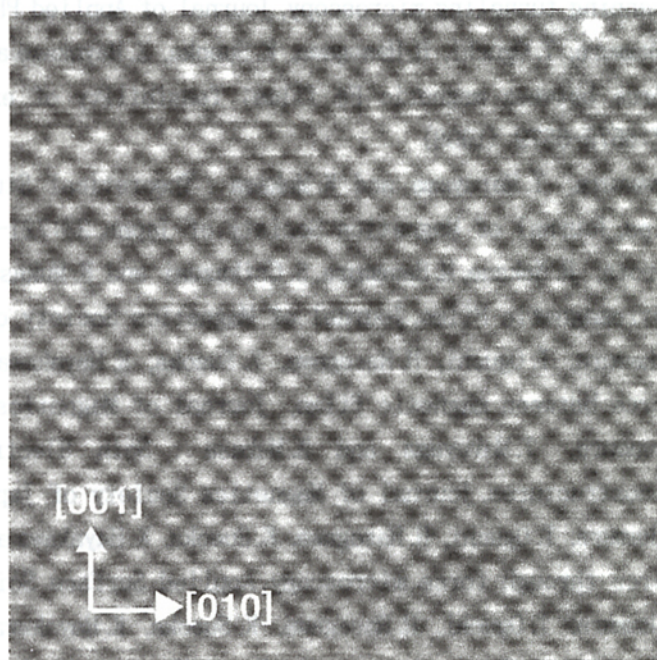


図1 試料として用いた反強磁性 NiO の構造



8nm × 8nm

図2 Feコート探針で観察したNiO(001) 表面のNC-AFM像

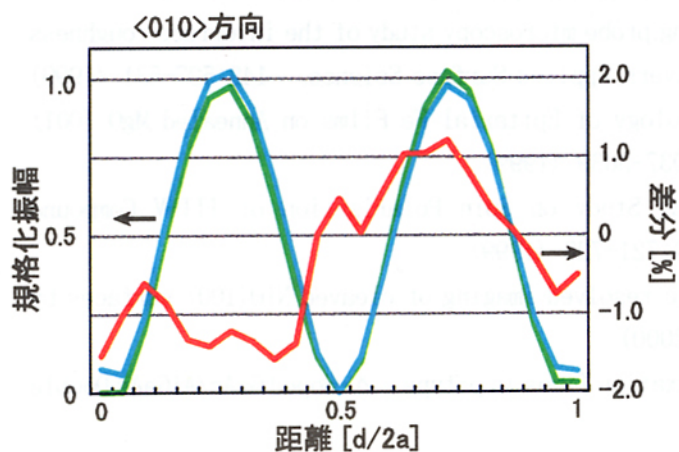


図3 スピン偏極を反映したline profile (原子の凹凸)。赤線 (差) が各原子のスピンの向きを示す。

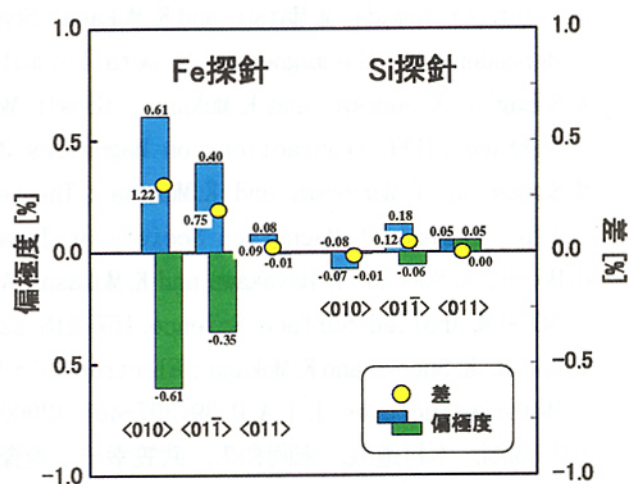
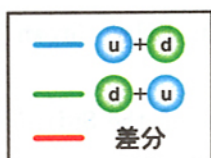


図4 スピン偏極度の方向依存性。Fe探針ではスピン偏極度が大きく、Si探針ではスピン偏極度は観察されない。



#### 4. 主要論文リスト

- K. Nakamura, H. Hasegawa, T. Oguchi, K. Sueoka, K. Hayakawa, and K. Mukasa: First-principles calculation of exchange interaction and exchange force between magnetic Fe films, *Physical Review B*, 56:3218 (1997)
- H. Kodama, T. Uzumaki, M. Oshiki, K. Sueoka and K. Mukasa: Spin-polarized tunneling by spin-polarized scanning tunneling microscopy, *Journal of Applied Physics*, 83 (11, Part2):6831-6833 (1998)
- K. Nakamura, T. Oguchi, H. Hasegawa, K. Sueoka, K. Hayakawa and K. Mukasa: Theoretical study of the exchange force between magnetic Fe films; feasibility of exchange force microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37:6575-6579 (1998)
- M. Sawamura, T. Maruyama and K. Mukasa: Theoretical Study on Spin Polarization of III-V Compound Tips, *Journal of Magnetism Society of Japan*, 23:721-723 (1999)
- E. Hirota, R. Nakane, M. Sawamura, S. Chikazumi and K. Mukasa: Structure of Spin Vortices in Ultra-Thin Ferromagnetic Films, *Journal of Magnetism Society of Japan*, 23:599-601 (1999)
- K. Nakamura, T. Oguchi, H. Hasegawa, K. Sueoka, K. Hayakawa and K. Mukasa: Theoretical study of exchange force between magnetic films, *Journal of Magnetism Society of Japan*, 23:724-726 (1999)
- M. Sawamura, T. Maruyama and K. Mukasa: Spin Electronic States of GaN Probes: Magnetism of Nanostructures, *Journal of Magnetism Society of Japan*, 23:1165-1168 (1999)
- K. Nakamura, T. Oguchi, H. Hasegawa, K. Sueoka, K. Hayakawa and K. Mukasa: Possibility of measuring exchange force through force microscopy, *Applied Surface Science*, 140:366-370 (1999)
- K. Nakamura, T. Oguchi, H. Hasegawa, K. Sueoka, K. Hayakawa and K. Mukasa: First-principles calculation of exchange force on magnetic Fe surface, *Applied Surface Science*, 142:433-437 (1999)
- M. Sawamura and K. Mukasa: Spin-Dependent Surface Characteristics for an Absorbed Hydrogen Atom under a Scanning Tunneling Microscope Environment-Atom Manipulation by Magnetic Field, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:3853-3855 (1999)
- A. Subagy, K. Sueoka, K. Mukasa and K. Hayakawa: Scanning Tunneling Microscopy Study of Surface Structure and Magnetism of Fe Thin Films Grown on MgO(001), *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:3820-3825 (1999)
- G. Eilers, Y. Yamada, M. Matsui and K. Mukasa: Scanning probe microscopy study of the interface roughness dependence of the magnetism of metallic multilayers, *Applied Surface Science*, 142:527-531 (1999)
- A. Subagy, K. Sueoka and K. Mukasa: Growth Morphology of Epitaxial Fe Films on Annealed MgO (001) Surfaces, *IEEE Transactions on Magnetism*, 35:3037-3039 (1999)
- M. Sawamura, T. Maruyama and K. Mukasa: Theoretical Study on Spin Polarization of III-V Compound Tips, *Journal of Magnetism Society of Japan*, 23:721-723 (1999)
- H. Hosoi, K. Sueoka, K. Hayakawa and K. Mukasa: Atomic resolved imaging of cleaved NiO(100) surfaces by NC-AFM, *Applied Surface Science*, 157:218-221 (2000)
- T. Endou, K. Sueoka and K. Mukasa: Electron Spin-Relaxation Times in p-type  $\delta$ -doped GaAs/AlGaAs Double Heterostructures, *J. J. A. P.*, 39:397-401 (2000)
- 中村基訓, 木村道哉, 末岡和久, 武笠幸一: 走査型磁気抵抗効果顕微鏡用カンチレバーの設計と試作, *日本応用磁気学会*, 24:771-774 (2000)
- M. Sawamura, T. Maruyama and K. Mukasa: Spin Electronic States of Wurtzite GaN Nanostructures, *日本応用磁気学会*, 24:443-446 (2000)
- A. Subagy, H. Oka, G. Eilers, K. Sueoka and K. Mukasa: Scanning Tunneling Microscopy Observation of Epitaxial bcc-Fe(001) Surface, *J. J. A. P.*, 39:3777-3779 (2000)
- G. Eilers and K. Mukasa: Surface Morphology of Thin Cu Films Grown on Magnesium Oxide(100), *J. J. A. P.*, 39:3780-3783 (2000)
- A. Subagy, K. Sueoka and K. Mukasa: In Situ STM Observation of the Spiral Growth in the Epitaxial Fe Films on MgO(001), *MRS Symposium Proceedings*, 580:429-434 (2000)

## 5. 外部発表件数

論文 30件 (学術論文)

### 口頭発表

国内発表 117件

国際会議発表 14件

特許出願 19件