強磁性 Fe(001) 上の Mn(001) 超薄膜層間反強磁性への 界面乱れによるノンコリニア磁気結合の発現: スピン偏極 STM 研究[†]

小菅裕太郎¹·山田豊和^{1,2,*}

(2020年2月12日受付; 2020年5月27日掲載決定)

Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy Study of Non-Collinear Magnetic Coupling in Layerwise Antiferromagnetic Mn(001) Ultra-Thin Films on Fe(001) due to Interface Roughening

Yutaro Kosuge¹ and Toyo Kazu Yamada^{1, 2, *}

¹Department of Materials Science, Chiba University, 1–33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263–8522 ²Molecular Chirality Research Center, Chiba University, 1–33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263–8522

(Received February 12, 2020 ; Accepted May 27, 2020)

Layerwise antiferromagnetically-coupled bct-Mn(001) ultra-thin monolayer films grown on bcc-Fe(001) at 370 K have been studied as an ideal interface between ferromagnet and antiferromagnet with the Néel temperature much higher than room temperature, which is the key issue to understand exchange bias in magneto resistance junctions. Also, the Mn(001) films on Fe(001) have been used as one of standard samples to examine spin-polarized scanning tunneling microscopy (SP-STM) measurements. Here, we demonstrated how the interface roughness between ferromagnet and antiferromagnet changes magnetic structures of the films. SP-STM magnetic imaging was performed on Mn(001) films grown on an Fe(001)-whisker at 470 K in ultrahigh vacuum. Although magnetic images showed the layerwise antiferromagnetic coupling between layers, additional magnetic structures were found, namely 3-nm-size 180° magnetic domains due to interface intermixing and non-collinear magnetic coupling areas due to a dense interface step density.

KEYWORDS : manganese, iron, magnetic coupling, spin-polarized scanning tunneling microscopy

1. はじめに

5G 社会やゼタバイト時代など,情報にまつわる新た な用語が日々のニュースで活発に取り上げられる。より 多くの情報を利用したい人類のニーズと,持続可能社会 実現という課題に,情報にかかわる多くの研究者は直面 している。

全ての情報は2進数「1」「0」信号に置き換えられ保存される。情報保存には、磁石が利用されている(N-S:

1, S-N:0)。磁石は1個の原子になっても磁石である。1 個の原子の磁石の向きと大きさは磁気モーメントベクト ルμ [Am²] で表記される。1 個の磁性原子の磁気モーメ ントベクトルを検出し、画像化できる手法として、原子 分解能を有するスピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM) がある。

磁気モーメントµ [Am²] を磁石の体積 [m³] で規格 化した物理量が磁化ベクトル M [A/m] である。元素 表で、いわゆる強磁性物質は Fe, Co, Ni のみである。 Cr, Mn は反強磁性である。本研究で我々は、強磁性 Fe と反強磁性 Mn 界面での磁気結合に注目する。反強磁性 180°磁気結合層と、強磁性 0°磁気結合層がコンタクト

^{*}2019年日本表面真空学会学術講演会(2019年10月28日~ 30日)にて発表

^{*} E-mail : toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

した際,接合する界面近傍層でどのような磁気結合が発 現するかは興味深い問題である。スピントロニクスの世 界では,反強磁性層を強磁性層につけると exchange bias が発生し,強磁性層の M-H ヒステリシス曲線が H_B だけ シフトすることが知られている。磁気抵抗メモリーに利 用されている。

強磁性 bcc-Fe(001) 膜と反強磁性 bct-Mn(001) 膜の界面 近傍での磁気結合の理論研究が 2000–2005 年活発に行わ れた^{1~3)}。界面ではノンコリニア (0° < θ <180°) な磁気 結合の存在が推測されている³⁾。反強磁性 Mn はバルク で原子 58 個からなる複雑なユニットセルを有するが, bcc-Fe(001) 上の界面から 4 層目以上の bct-Mn(001) 膜は, 同じ原子層内で強磁性 0° 結合,原子層間で反強磁性 180° 結合する^{4,5)}。しかし、実験的に、界面から原子 3 層分の磁性は未だ不透明である。

強磁性/反強磁性界面のノンコリニア磁気結合の SP-STM 研究は,これまでも試みられてきた。しかし,磁 気イメージング成功には様々な課題があり実現を阻んで きた。界面近傍の Mn 膜 1 層目,2 層目,3 層目は層間 距離が異なり結晶構造が各層で異なる。そのため,局所 電子状態密度(LDOS)が各層で変化する。また,1-3 層の Mn 膜には Fe 原子が混入する。局所的に混入した Fe 原子位置では,Mn と異なる LDOS を発現する。結 果,界面で SP-STM により計測した LDOS は,構造由来 か,物質種由来か,またはスピン偏極によるものか,判 断は極めて困難となる。結果,いまだに Fe/Mn 界面で の磁気結合は不明のままである。

本研究で我々は、あえて Fe(001) 基板上に 5 層以上の Mn を積層した Mn 膜表面での SP-STM 観察から、界面 による Mn 膜の磁気結合への影響を探る。利点は、表面 元素は Mn のみとなり、また結晶構造も同じ bct(001) な ので、SP-STM の磁気像(dI/dV 像)中のコントラスト は磁気スピン由来であると断定しやすい事である。界面 での Fe-Mn 混合や界面ステップ等の原子欠陥に伴う結 晶構造の乱れが、Mn 膜全体の磁気構造にどのような影 響を与えるのか観察した。

Fig. 1 (a), (b) に SP-STM 原理図を示す。磁性探針表 面と磁性試料表面では、minority と majority spin LDOS が フェルミ準位近傍でエネルギー軸に対してずれる。スピ ン偏極が生じる。磁性試料の表面原子と磁性探針の先端 原子,それぞれの原子の磁気モーメントベクトルの方向 が平行の時の探針と試料間の電子スピン遷移を考える (Fig. 1 (a))。フェルミ準位 (E_F) で majority spin が 4 個 (赤色), minority spin が 2 個 (青色) とすれば、トンネル 電子遷移量は 2×2+4×4=20 個となる。一方,試料と探 針の磁気モーメントベクトルが反平行の時 (Fig. 1 (b)),



Fig. 1. (color online). (a, b) Tunneling transmission probability of electron spins between spin-polarized tip and sample. N-S denotes magnetic moment vector direction. (a) Parallel and (b) anti-parallel case. (c, d) SP-STM results obtained on Mn(001) layers. 5th–10th monolayer terraces are observed ; (c) topographic image and (d) simultaneously obtained dI/dV map at -108 mV.

トンネル遷移電子量は2×4+4×2=16となる。このトン ネル電子遷移量,つまりトンネル電流量:1の,探針と試 料の磁気モーメントベクトル間の相対的な角度(θ)によ る変化を検出し画像化する事で、試料表面の磁気モーメ ント変化が分かる。さらに、トンネル電流から各エネル ギー位置のスピン偏極度を計測するため、微分伝導 dI/dV を得る。試料表面の各原子位置で dI/dV 計測し, dI/dV 値 のスピン依存に伴う増減を画像化したものが磁気像で ある。dI/dV 値の増減差を dI/dV 値の和で規格化すると dI/dV非対称性: $A_{dI/dV} = (dI/dV_{\mathscrewtyle} - dI/dV_{ar{ar{U}} = \pi})/$ $(dI/dV_{\text{平行}:\theta=0}+dI/dV_{\text{反平行}:\theta=\pi})$ が得られる。この $A_{dI/dV}$ は、 フェルミ準位近傍で、試料と探針のスピン偏極度ベクト ルの内積 ($P_{\text{探}}$ · P_{ix}) に一致する⁶。 minority と majority spin LDOS を ρ_{min} , ρ_{mai} とすれば、スピン偏極度ベクトルの 大きさは $|P| = (\rho_{maj} - \rho_{min})/(\rho_{maj} + \rho_{min})$ で定義される。なお, 磁気モーメントベクトルの大きさは、EF以下の各エネル ギー位置での ρ_{maj} と ρ_{min} の差を積算したものに等しい。

Fig. 1(c),(d) に SP-STM 実験結果を示す。**Fig. 1**(c) は Fe(001) 上に基板温度 370 K で製膜した Mn(001) 膜表面の STM 形状像である。5–10 層目が析出している。この表面で同時に計測した SP-STM 磁気像(d*I*/d*V*像)が **Fig. 1**(d) である。同じ層は同じ色を示すが, 層間では色が白黒反転している。これは,同じ Mn 層の 面内では磁気モーメントベクトル(スピン偏極度ベクト ル)が平行,つまり強磁性 0° 結合しているが,層と層の 間では反平行な 180° 結合していることを示している。こ のことから,370 K にて Fe(001) 上に製膜した Mn(001) 膜 は,層間反強磁性結合を有する事が分かる。

本研究で我々は, Fig. 1 に示す理想的な強磁性・反強 磁性界面の bct-Mn(001)/bcc-Fe(001)を用いる。あえて, Mn 成膜時の基板温度を 370 K から 470 K に上昇させ, 界面近傍での原子混合に伴う界面乱れを促進させる。界 面乱れが,層間反強磁性結合に及ぼす影響を SP-STM 磁 気イメージングを用いて明らかにする。

2. スピン偏極 STM 装置と試料探針作製

本研究は自作の超高真空・低温 STM 装置を用いて実施した。装置は準備槽と解析槽からなる。バルブにて各 槽は隔離されている。バルブ開閉にて超高真空を保持したまま,準備槽で作製した試料・探針を解析槽内の STM に移動し SP-STM 計測を行った。

SP-STM 測定を行うのに必要な,スピン偏極探針は超 高真空中にて作製した。最初に,準備槽にてW探針先 端を2300 Kまで瞬間加熱し,探針先端の酸化物の除去 と平坦化を行った⁷⁾。続けて,電界パルス蒸着法を用い て清浄化W探針先端に磁性膜を蒸着し,スピン偏極探 針として使用した⁸⁾。

基板として化学気相成長法にて自作した高純度 Fe(001) ウィスカ単結晶を使用した⁹⁾。準備槽にて Ar⁺sputtering (1 keV)を,基板温度 300 K と 973 K で 1 時間ずつ交互 に繰り返し,原子レベルで平坦清浄な bcc-Fe(001)テラス 表面を得た⁹⁾。Mn 片 (99.999%)を1 mm サイズに砕き 坩堝にいれ,準備槽にて Fe(001)基板を加熱しながら,3 ×10⁻⁸ Pa 以下の超高真空下でエピタキシャル蒸着 (0.1 nm/min)した。

3. 基板温度 470 K での Fe(001) 上の Mn 膜成 長

Fig. 2(a)-(c)は、Fe(001)上に基板温度 470 K にて Mn を製膜した際の表面形状を示す。本実験で使用した Fe(001)ウィスカ単結晶表面の原子テラス幅は通常 50-200 nm であった。0.5 ML 蒸着した際、Fe(001)テラス上 に 1 層目の Mn 島の形成が確認できた(**Fig. 2**(a))。3.7 ML 蒸着した表面では、3 層目(3rd)と4 層目(4th) が表面に析出していた(**Fig. 2**(b))。5.5 ML 蒸着した 表面では、多くの領域は5 層目テラス(5th)と6 層目 島(6th)で占められていたが、所々で、4 層目と7 層目 も確認できた(**Fig. 2**(c))。つまり、3.7 ML までは完 全な layer-by-layer 成長であったが、5.5 ML 蒸着した表



Fig. 2. (color online). STM topographic images obtained on Mn(001) films growth on Fe(001) at 470 K in UHV ; (a) 0.5 ML, (b) 3.7 ML, and (c) 5.5 ML. Setpoints : (a) $V_s = -1$ V, I=100 pA, (b, c) $V_s = -1$ V, I=200 pA. (d) Stacking model of Mn layers on Fe(001). Interface intermixing causes surface roughness (±21 pm).

面では層成長から層+島成長へ変化していた。このこと から成長モードの変化は約4 ML である事が分かった。 基板温度 370 K での Mn 膜成長での成長モードの変化は 約3 ML で確認されたことから⁴⁾, 100 K の加熱温度上 昇により熱拡散が促進され原子 1 層分高い厚さまで layer-by-layer 成長が持続したと推察される。

Fig. 2 (a)-(c) の下段に,各 STM 像の拡大図を示す。 Fig. 2 (b) 下段の STM 像を見ると,4 層目の表面は, 白い帯状起伏 (高さ 20-30 pm) で覆われているように 見える。同様の起伏は,Fig. 2 (c) 下段の5 層目や6 層 目の表面でも確認できた。このような模様は 370 K 成長 では見られなかった。370 K 成長時の界面の Mn 1 層目 への Fe 混合は 14% であるが,470 K 成長では混合割合 は 50-60% まで増加する¹⁰⁾。その結果,470 K 成長時の 界面では Fig. 2 (d) 断面モデルのように,Fe 基板界面 層への Mn 混合と,Mn 1 層目への Fe 原子混合が生じ, 場所により Mn 界面層内への Fe-rich 領域と,Fe 界面層 内への Mn-rich 領域が生じていると考えられる。その結 果,この領域の上に積層した Mn 膜の厚さは,周囲の合 金化がない領域の Mn 膜の厚さと,原子1 層分異なるこ とになる。Fig. 2 (d) モデルが示すように,一見表面は 平らに見えるが,場所により表面下で積層する Mn 膜の 厚さが異なるため,結果として,表面に±21 pmの起伏 が生じ, Fig. 2 (b), (c) 下段の拡大図が示す表面起伏 が観察されたと考える。

Fig. 2 (c) で示した, Fe(001)上に 5.5 ML Mn を 470 K で製膜した表面で, SP-STM 磁気像観察を行った。 Fig. 3 (a) は表面形状像を示す。5 層目 (5th) と6 層目 (6th) が確認できる。Fig. 3 (a) の2本の点線に沿って, Fe hidden step がある⁵⁾。Hidden step は, 名前の通り表面 下に隠れているステップを意味する。Mn(001)膜上では, この hidden step の位置で幅 0.5 nm という最も幅の小さな ネール磁壁が生じることでよく知られており, SP-STM 磁 気分解能を実証するためにも使用されている11)。基板の Fe(001) 表面には, bcc Fe(001) の原子ステップ(高さ 144 pm) が約 50-200 nm 毎にあった。Fe(001)の上に Mn 膜が 5.5 ML 積層すると, Mn は基板の Fe ステップを覆い隠す ように成膜するため表面は一見平らとなる。Fe(001)ステ ップを覆い隠し表面が平らになるためには、界面の Fe(001) ステップを挟んで、隣り合う Mn 膜の厚さは、一 方が5原子層の厚さ、他方が6原子層の厚さとなる。す ると、5原子層の厚さ(155+155+180+165+165 pm)に Fe(001) ステップの高さ(144 pm)を加算した厚さは964 pmとなる。6原子層の厚さ(155+155+180+165+165+ 165 pm) は 985 pm となる。そのため、Mn 膜表面では埋 もれた Fe(001) ステップが, 高さ約 21 pm のステップとし て STM 像では観察される。また, Fe hidden step に沿っ て、5 層目と6 層目の Mn 膜のスピンの向きは 180° 反転 していることから、磁区像からも hidden step 位置を特定 できる。Fig. 3 (a) でもこの小さな段差から Fe hidden stepの存在を特定した。ただ、470 K 成長の表面では、 Fig. 2 で示したように界面近傍の合金化に伴う 21 pm 程度 の高低差も含まれるため、370 K 成膜表面と比べると Fe hidden step 位置は見えづらい。

Fig. 3 (a) の各ピクセル位置で dI/dV 計測を行った。 各ピクセル位置のフェルミ準位近傍 (+20 meV) での dI/ dV 値を配列した画像が, Fig. 3 (b) の磁気像である。 Fig. 1 の原理に従えば,明るい領域のスピン偏極度ベクト ルが,探針のスピン偏極度ベクトルと平行であり,暗い 領域では反平行であることを示す。

Fig. 3(b)の磁気像中で,白点線で示した2本のFe hidden stepの両外側では,Mn原子層間の磁気コントラ ストが鮮明に確認できた。しかし,Fe hidden stepsで挟 まれた領域では,層間で明瞭な磁気コントラストは確認 できなかった。つまり,Fe hidden stepsで挟まれた領域 のMn層間の磁気結合は単純な平行(0°),反平行



Fig. 3. (color online). SP-STM results obtained on 5.5 ML Mn(001) films grown at 470 K in UHV. (a) Topographic image ($V_s = -1$ V, I=1 nA). (b) Simultaneously obtained dI/dV map. (c) Magnetic coupling angle θ image. In (a–c), white dotted lines denote hidden Fe step positions. (d) Enlarged topographic image in the white box in (c). (e) Magnetic coupling angle map. (f) dI/dV curves obtained on the 5th and 6th layers, and the 3-nm-size nano domain.

(180°)のコリニア磁気結合でないことを意味している。 そこで我々は, Fig. 3 (a), (b) 領域の磁気結合角を視 覚化した。仮定として, Fig. 3 (b) 磁気像中で, 層間の磁 気コントラストを鮮明に示した2本のFe hidden stepの両 外側の領域では、コリニア磁気結合を保持しているとし た。つまり、6層目の Mn スピンは探針スピンに対して反 平行(180°),5層目のMnスピンは平行(0°)と仮定した。 Fig. 3 (b) の dI/dV スピンコントラストは $P_{$ 探針 $|P_{ 課針}| | cos \theta$ に比例する。ここでθは5層目の Mn スピンからの角度で ある。Fig. 3 (b) の試料表面上において, IP 探針とIP 試料 は 一定であるので、相対的な dI/dV の変化は cos θ に依存す る。 $dI/dV_{5 \ Bell} = \cos 0^\circ = 1$, $dI/dV_{6 \ Bell} = \cos 180^\circ = -1$ とな るように規格化した。規格化の基準となる dIdV 値は、ヒ ストグラム表示した際のピーク位置で選んだ。Fig. 3 (b) の各ピクセル位置の dI/dV に対して \cos^{-1} (dI/dV) を取 れば, Fig. 3 (c) の磁気結合角度 θ マップができる。 **Fig. 3** (c) では,青色領域 $\theta=0^\circ$ と赤色領域 $\theta=180^\circ$ が コリニア磁気結合領域を示す。Fig.3 (b) で不鮮明な磁 気コントラストを示した二つの Fe hidden steps で挟まれ た領域では、白色 ($\theta = 90^{\circ}$) が支配的であり、また赤色 $(\theta = 180^{\circ})$ と青色 $(\theta = 0^{\circ})$ が混在していることも判明し た。

我々は, Fig. 3 (b), (c) の磁気像の中で, 370 K で 成膜した Mn(001) 表面では確認されなかった、新たな磁 区構造も確認した。Fig. 3 (d), (e) は, Fig. 3 (c) 中 の白い四角内を拡大した表面形状像と磁気結合角マップ である。6層目の島と5層目のテラスが確認できる。注 目すべきは、5層目のテラス上で大きさ約3nmの起伏 (高さ約 30 pm) が確認され、この起伏領域のスピン角 度は5層目の θ=0° スピンと反対の θ=180° スピンを有 した。つまり、470 K 成膜では、コリニア領域でも磁気 構造に変化が生じ、180°ナノ磁区が生成されることが 分かった。原因は, Fig. 2 (d) に示した界面乱れに伴 い,表面下で積層する Mn 原子層の厚さが1層分異なる ことにより、180°反転磁区が生じたと考えられる。 Fig.3 (f) に,5層目テラス (青線),6層目島 (赤線), そしてナノ磁区(黒線)のdI/dV曲線を示す。赤線と黒 線の dI/dV 曲線は一致しており、同じスピン状態を有し ていることを示す。このことより、磁気コントラストが 鮮明に見えたコリニア領域でも、370 K 成長で観察され なかった新たなナノ磁区構造が470 K 成長では発現する ことが分かった。

Fig. 4 (a) は, **Fig. 3** (c) の黒い四角で囲った領域を 拡大した表面形状像を示す。点線の位置に Fe hidden step がある。**Fig. 4** (b) は, **Fig. 4** (a) と同じ場所の磁 気結合角度マップを示す。Fe hidden step の左側では 5



Fig. 4. (color online). SP-STM results obtained on 5.5 ML Mn(001) films grown on Fe(001) at 470 K. (a) Enlarged STM topographic image of the black boxed area in Fig. 3(c), 25×11 nm². The dotted line denotes a hidden Fe step position. (b) Magnetic coupling angle map. (c) Magnetic coupling angle variation along the arrow in (b). (d) Stacking model of the Mn layers in the vicinity of hidden Fe steps.

層目が青色 (θ =0°) で 6 層目が赤色 (θ =180°) のコリ ニア磁気結合を有する。しかし, Fe hidden step の右側 領域では,赤色,青色,白色が入り乱れている。Fig. 4 (b) の矢印に沿って得た磁気結合角の位置変化を Fig. 4 (c) に示す。Fe hidden step の右側領域では 60–160° の範 囲で磁気結合が乱れてノンコリニア結合していることが 確認できた。

Fig. 4 (d) に,本実験で得た結果より考えられる 470 K 成長での Mn(001) 膜の断面モデルを示す。50 nm をこ える Fe テラス上ではコリニア磁気結合が保持されたが, 界面での Fe-Mn 混合による 3 nm size の 180° 反転ナノ磁 区が発生した。また,界面の Fe ステップが密な領域の 上に成長した Mn 膜はノンコリニア磁気結合を示した。

4. ま と め

超高真空・低温・スピン偏極 STM を用いて,強磁性 bcc-Fe(001) 上に,基板温度 470 K にて製膜した,bct-Mn(001) 膜の磁気結合を観察した。Fe(001) の幅 50 nm 以上の原子テラス上に成長した Mn(001) 膜は,370 K 成 長と同じような,単原子層内では強磁性 0° 結合,原子 層間では反強磁性 180° 結合のコニリア磁気結合を示し た。しかし, 基板温度 470 K での Mn 膜成長では, 界面 での Fe-Mn 混合が促進されたため, コニリア磁気結合 を保持しながらも, 大きさ 3 nm の 180° 反転磁区が発現 した。さらに, Fe(001)の幅 50 nm 以下の原子テラス上 に成長した Mn(001)領域では, 大きな磁気結合角度の乱 れ (60–160°)を確認した。470 K 成長では, 370 K 成長 では確認されなかった, ノンコリニア磁気結合が発現し た。強磁性・反強磁性の界面の結晶構造の乱れが, 180° 反転ナノ磁区やノンコリニア磁気結合を引き起こす, 重 要な要因であることを確認した。なお, 同様のノンコリ ニア磁気結合を別の領域でも確認したことから再現性は あると考える。

文 献

- 1) D. Hobbs, J. Hafner and D. Spisak : Phys. Rev. B 68, 014407 (2003).
- J. Hafner and D. Spisak : Phys. Rev. B 72, 144420 (2005).
- 3) C. Grazioli, D. Alfe, S.R. Krishnakumar, S.S. Gupta,

M. Veronese, S. Turchini, N. Bonini, A.D. Corso, D.D. Sarma, S. Baroni and C. Carbone : Phys. Rev. Lett. **95**, 117201 (2005).

- 4) T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Surf. Sci. **516**, 179 (2002).
- T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, G.M.M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Phys. Rev. Lett. 90, 056803 (2003).
- T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, G.M.M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Jpn. J. Appl. Phys. 42, 4688 (2003).
- T.K. Yamada, T. Abe, N.M.K. Nazriq and T. Irisawa : Rev. Sci. Instrum. 87, 033703 (2016).
- 8) T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Appl. Phys. Lett. **82**, 1437 (2003).
- T.K. Yamada, Y. Yamagishi, S. Nakashima, Y. Kitaoka and K. Nakamura : Phys. Rev. B 94, 195437 (2016).
- M.M.J. Bischoff, T.K. Yamada, A.J. Quinn and H. van Kempen : Surf. Sci. 501, 155 (2002).
- T.K. Yamada, E. Martinez, A. Vega, R. Robles, D. Stoeffier, A.L. Vazquez de Parga, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Nanotechnology 18, 235702 (2007).