

26.5 スピン偏極走査トンネル顕微鏡 Spin-Polarized STM (SP-STM)

▼この手法でわかること

構造 電子状態 形状 物性 組成

▶分野

▶適用先

化学 物理 生物 地球科学 医療 エネルギー 環境 情報 化成品

特徴・得られる情報

- 1個の原子・分子や磁性物質表面のスピン偏極度ベクトルを検出できる
- STM分光像より、磁性試料のスピン方向・大きさをコントラストとして可視化できる
- 超高真空環境が必要である。キュリー温度・ネール温度・磁気異方性の低い系では極低温も必要である
- 磁性探針と磁性試料であっても、表面のフェルミ準位近傍の電子状態密度がスピン偏極していなければならない
- 漏れ磁場がなく、表面スピン偏極度を有する反強磁性探針が主流である
- STM非弾性分光や高磁場印加と組み合わせ、磁性原子・有機分子内のスピン励起（マグノン）や超伝導ギャップ内のShiba状態のスピン偏極度検出も行える

原理

スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (STM) は、磁性試料のスピン偏極度ベクトルの方向・大きさを、原子レベルで可視化できる顕微鏡である。2000年に開発され、2019年までに世界約30か所の研究室でスピン偏極STM開発に成功している^[1-19]。

身のまわりにある磁石の向き・方向は磁化ベクトル $\vec{M}[\text{A m}^{-1}]$ で表記される。1個の原子・分子のスピン磁気モーメントベクトルは、 $\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \vec{S}$ である (g_s : g 因子 ~ 2 , μ_B : ボーア磁子, \vec{S} : スピン角運動量ベクトル)。スピン偏極STMで検出するスピン偏極度ベクトル (\vec{P}) は、スピン関数 χ を用いて $\vec{P} = \langle \chi | 2\vec{S} | \chi \rangle$ と定義される^[3]。なお、スピン軌道相互作用の強い系では軌道角運動量ベクトル (\vec{L}) を考慮する必要が生じる。

図1Aにスピン偏極STMの測定原理図を示

す。通常のSTM測定と同様に、探針で試料表面を走査しトンネル電流を検出する。このトンネル電流に、探針スピン偏極度ベクトル (\vec{P}_t) と試料スピン偏極度ベクトル (\vec{P}_s) が影響する。スピンの平行な位置では電流が流れやすく、反平行な位置では電流が流れにくい。これをスピン偏極トンネル電流と呼ぶ。STM定電流モードでは、一定電流となるようにSTM探針先端位置を上下し、探針試料間距離 (z) を調整する。結果、探針先端位置は図1(A)に示すように、 \vec{P}_t と \vec{P}_s が平行な位置では高く、反平行な位置では低くなる。つまり、試料スピン方向・大きさを高さ変化として検出できる。

なぜ、 \vec{P}_t と \vec{P}_s の向きにより流れる電流量に変化が生じるのか。図1Bは平行な場合の電子のトンネル遷移を示す。試料に正電圧 (1-1000 mV 程度) を印加すると、探針フェルミ準位から試料非占有状態へ電子が遷移する。探針と試料がともに磁性を持てば、フェルミ準位近傍で局所電子状態密度 (ρ) はスピン偏極し、マ

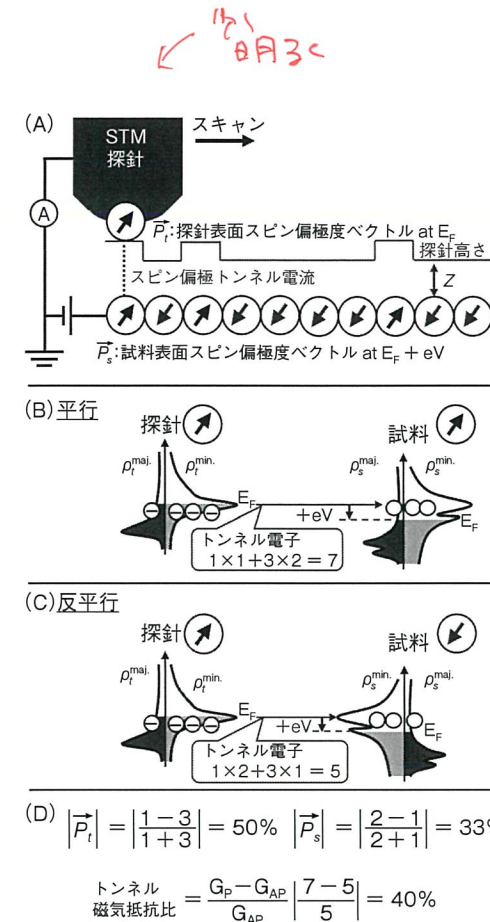


図1 (A) SP-STM原理図。(B, C) 探針と試料のスピン偏極度ベクトルが (B) 平行・(C) 反平行な場合のトンネル電子遷移。(D) スピン偏極度とトンネル磁気抵抗の求め方。

ヨリリティ (maj) とマイノリティ (min.) 電子状態密度は不等になる (図1(B))。今、探針マジョリティに電子1個 (ρ_t^{maj})、マイノリティに電子3個 (ρ_t^{min})、試料マジョリティにホール1個 (ρ_s^{maj})、マイノリティにホール2個 (ρ_s^{min}) とすれば、 $G_P = \rho_s^{\text{maj}} \rho_t^{\text{maj}} + \rho_s^{\text{min}} \rho_t^{\text{min}} = 1 \times 1 + 3 \times 2 = 7$ 個分の電子が遷移する。トンネル遷移間ではスピン反転はない。一方、反平行な

少
明3<

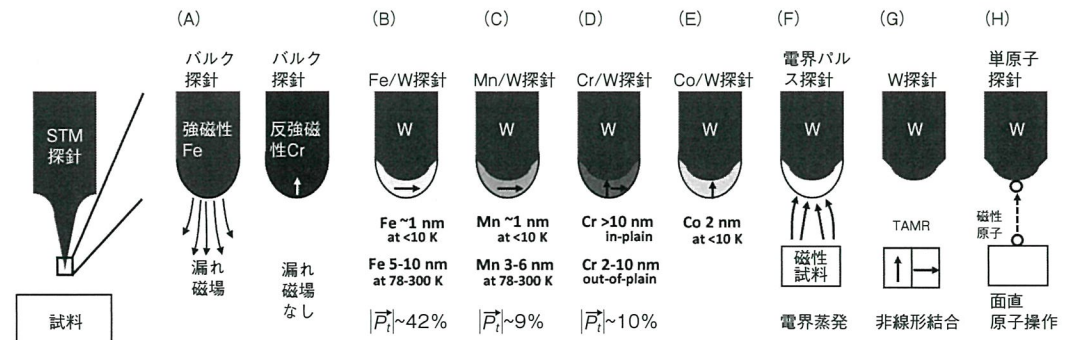


図2 2019年までに実験によりスピン検出が確認されたスピン偏極探針

場合は図1(C)に示すように試料マイノリティ/マジョリティが反転する。そのため、 $G_{AP} = \rho_s^{\text{maj}} \rho_t^{\text{min}} + \rho_s^{\text{min}} \rho_t^{\text{maj}} = 1 \times 2 + 3 \times 1 = 5$ 個分の電子が遷移し、スピン偏極度ベクトルの平行・反平行で電流量に差が生じる。トンネル磁気抵抗比 (TMR) は、 $(G_P - G_{AP})/G_{AP} = 40\%$ と求まる (図1(D))。なお、図1B, Cで、探針・試料スピン偏極度ベクトルの絶対値は $|\vec{P}_t| = 50\%$, $|\vec{P}_s| = 33\%$ となる。

スピン偏極STM計測の成否は、探針・試料スピン偏極度ベクトルの内積 ($\vec{P}_t \cdot \vec{P}_s = |\vec{P}_t| |\vec{P}_s| \cos \theta$) で決まる。 \vec{P}_s を知るためには \vec{P}_t の知見が必要不可欠である。2000-2019年までに開発・使用されてきたスピン偏極度探針を図2に示す。左から順に説明する。バルク強磁性Fe線を化学エッチングして探針にできる (図2(A))。強い漏れ磁界が発生する。磁気力顕微鏡 (MFM) としては有効である。しかし、注意点は、バルクで磁化していても探針表面でスピン偏極度がなければ使えない。漏れ磁場が試料へ印加してしまう。

これに対して、反強磁性バルクCr棒を化学エッチングし真空中で探針表面不純物を電界パルスで吹き飛ばしスピン偏極探針にできる手法が普及している^[16-18] (図2(B))。このバルクCr探針は漏れ磁場がない。

探針先端表面の不純物を低減し ($<1\%$)、かつ漏れ磁場を小さくしたい。漏れ磁場を極力小さくするように開発され広く普及しているのが、超高真空中で平坦・清浄化したタンゲステン (W) 探針先端に、超高真空中で磁性薄膜を蒸着

I 電子

II 粒子

III 光

IV 探針

V その他

26.5 スピン偏極度をを持たせる手法である (図 2(B)-(F))^[1]. ただし, 薄膜ではキュリー温度・ネール温度が低い室温計測では 5-10 nm の厚さが必要である. Fe, Cr, Mn, Co 膜が実用化されている (図 2(B)-(F)). 膜の厚さにより面内・面直異方性が生じ, 検出できるスピン方向がわかってきている. 探針先端の定量的なスピン偏極度計測も進み, Fe: $P_s \sim 42\%$ ^[11], Mn: $P_s \sim 9\%$ ^[12], Cr: $P_s \sim 10\%$ ^[13] が得られている (図 2(B)-(D)). 実験を行う際にきわめて簡便なのが電界パルス探針である (図 2(F)). 磁性試料上で電界パルス (試料に +V) を印加し局所的に試料磁性膜を探針先端に電界蒸着する^[9].

スピン偏極走査トンネル顕微鏡

また近年, スキルミオン等の非線形スピン計測が進む中で, スピン偏極していない W 探針であっても非線形スピン試料であればトンネル異方性磁気抵抗 (TAMR) によりスピン検出が可能と報告された^[14] (図 2(G)). 他に, 極低温で STM 原子マニピュレーションを用いて先端に磁性原子 1 個を吸着させ探針をスピン偏極させる手法がある^[15] (図 2(H)).

適用例

■ 適用例 1: 層間反強磁性 Mn(001) 薄膜
スピン偏極 STM 測定の実例を図 3, 4 に示す. 図 3(A) は Fe(001) 基板上に成長させた Mn(001) 膜の表面形状像である (50 × 50 nm²). 8 層目と 9 層目の原子テラスが確認できる^[4]. Mn(001) 膜はキュリー温度が室温以上で, 原子間の磁気結合は層内強磁性, 層間反強磁性結合である^[5-8]. つまり 1 層ごとにスピンの 180° 反転する. スピン偏極 STM の標準試料の 1 つである. スピン偏極探針として電界パルス探針を使用した (図 2(F))^[9]. Mn 膜は 4 層目以上で均一な bct 構造 (層間距離 0.165 nm) と同じ電子状態密度を有する. 8 層目と 9 層目のスピンは層間で 180° 結合しているのだから, 図 1(A) の原理図に従えば高さは $z = z_0 + \Delta z \vec{P}_i \cdot \vec{P}_s$ で変化するはずである. 図 3(A) 中の黒線でのラインプロファイルを図 3(E) 実線で示す. 見てわ

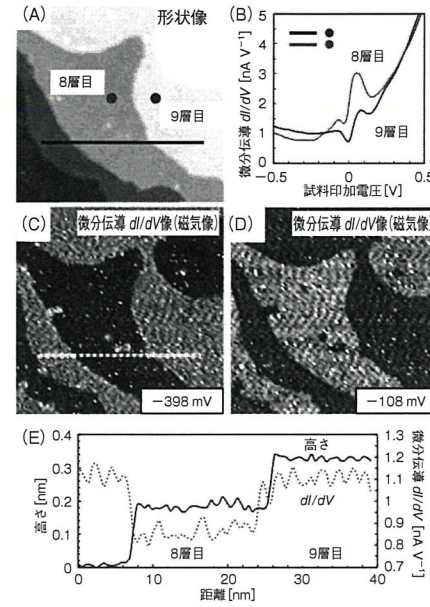


図 3 Fe(001) 上の Mn(001) 薄膜でのスピン偏極 STM (室温・超高真空環境) (A) 表面形状像 ($V_s = -500$ mV, $I = 500$ pA). (B) dI/dV 曲線 (8 層目, 9 層目). (C, D) dI/dV 像 at $c: -398$ mV, $d: -108$ mV. (E) ラインプロファイル (実線: 高さ, 点線: 同場所の dI/dV 像より).

かるように高さ変化からスピン成分を確認するのは容易でない ($\Delta z \sim 10$ pm 程度のため)^[5]. そこで, 試料のスピン分布を明確に観察するため, 広く使用されているのがスピン偏極 STM 分光法である. 図 3(A) STM 画像中の各ピクセル位置で, 探針試料間距離 ($z = z_0 + \Delta z \vec{P}_i \cdot \vec{P}_s$) を固定し, 電圧を変化 (-1 V から +1 V 程度) させた際のトンネル電流変化を計測する. これを数値微分またはロックインアンプを用いて微分伝導 (dI/dV) を得る. 0 V がフェルミ単位 (E_F) である.

スピン偏極探針で, 図 3(A) の 8 層目と 9 層目で dI/dV 曲線を得た結果を図 3(B) に示す^[5-8]. 2 つの dI/dV 曲線は同じ電子状態を有するため, 同じエネルギー位置 (-0.1 V, +0.1 V) に 3d 状態ピークが確認できるが, 明らかな強度差 (コントラスト) を示している. スピン偏極 STM では, このコントラストから試料スピン偏極度ベクトル (\vec{P}_s) を探る. dI/dV は (1) 電子スピン状態密度間の遷移 (図 1) と (2) 指数関数項の積である. 8 層目と 9 層目位

置で $\vec{P}_i \cdot \vec{P}_s$ が, 平行 (P)・反平行 (AP) な場合, dI/dV は以下のように記述できる^[5, 8].

$$\frac{dI}{dV_P} \propto (\rho_s^{\text{maj}} \rho_t^{\text{maj}} + \rho_s^{\text{min}} \rho_t^{\text{min}}) e^{-\kappa(z_0 + \Delta z P_i P_s)}$$

$$\frac{dI}{dV_{AP}} \propto (\rho_s^{\text{maj}} \rho_t^{\text{min}} + \rho_s^{\text{min}} \rho_t^{\text{maj}}) e^{-\kappa(z_0 - \Delta z P_i P_s)}$$

図 3B で dI/dV 中のコントラストはピーク位置以外にも確認できる. これは, 上式の指数関数項に由来する. 指数関数の肩に $z = z_0 + \Delta z \vec{P}_i \cdot \vec{P}_s$ (図 1) が含まれる. $\Delta z \sim 10$ pm であっても指数関数により dI/dV 中では効果が増大する. つまり, dI/dV 分光のスピンコントラストには, (1) 電子スピン状態間遷移に伴う効果と, (2) 探針試料間距離スピン依存に伴う効果, が混在している. 定量的に試料スピン偏極度を得る手法として (dI/dV)/ T 規格化法がある. なお, $T = e^{-\kappa(z_0 + \Delta z \vec{P}_i \cdot \vec{P}_s)}$ [4, 10]. 図 3(A) の各ピクセル位置で dI/dV 曲線を計測し, 特定電圧の dI/dV 値を画像化したのが図 3(C), (D) の dI/dV 像である. 図 3(C) は -398 mV での dI/dV 像である. 8 層目は暗く, 9 層目は明るく見える. しかし, 図 3(D) に示すように電圧によりコントラストは反転する. 図 3(D) は -108 mV での dI/dV 像である. 8 層目は明るく, 9 層目は暗く見える. つまり, スピン偏極 STM では, 相対的な \vec{P}_i, \vec{P}_s 間の角度はわかるが絶対的な角度はわからない. 外部から磁場をかけるなどしてベクトル方向を揃えるなどの工夫が必要となる. それでも, 図 3 の結果から, (1) Mn(001) 表面はスピン偏極している, (2) Mn(001) 原子層内では強磁性結合している, (3) 層間では反強磁性結合している, ことはわかる^[5-8].

■ 適用例 2: Co ナノ島

Cu(111) 基板上に Co を室温で超高真空中にて約 0.2 原子層分蒸着すると, 高さ 2 原子層厚さのナノ島が成長する (大きさ 5-20 nm). 試料表面の面直方向に強い磁気異方性を持つため, 上向きか下向きのスピンを有する正三角形の島が 50% の確率で作成できる.

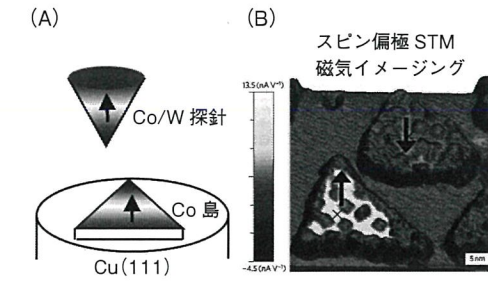


図 4 Cu(111) 上の Co ナノ島のスピン偏極 STM (極低温・超高真空環境) (A) モデル. (B) STM 形状像に dI/dV 像中の磁気コントラストを重ねた. 明るい三角島は探針と平行なスピン, 暗い三角島は反平行なスピンを有する.

図 4 に実例を示す. 面直スピンを検出するため, ここでは Co/W 探針を使用した (図 4(A) モデル). 図 4(B) に実験結果を示す. STM 形状像に dI/dV 像中の磁気コントラストを重ねた. 明るい三角島は探針と平行なスピン, 暗い三角島は反平行なスピンを有する^[19].

この Cu(111) 上の Co ナノ島は, 面直スピンを有する標準試料となっている. [山田豊和]

引用文献

[1] R. Wiesendanger, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 1495 (2009).
[2] T. K. Yamada, *真空*, **60**, 159 (2017).
[3] 溝口 正, 磁気と磁性 I, 培風館, p.60 (1995).
[4] T. K. Yamada et al., *Surf. Sci.*, **516**, 179 (2002).
[5] T. K. Yamada et al., *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 056803 (2003).
[6] T. K. Yamada et al., *Nanotechnology*, **18**, 235702 (2007).
[7] A. Bagrets et al., *Nano Lett.*, **12**, 5131 (2012).
[8] T. K. Yamada et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 4688 (2003).
[9] T. K. Yamada et al., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1437 (2003).
[10] T. K. Yamada et al., *Nanotechnology*, **24**, 395704 (2013).
[11] T. Irisawa et al., *New J. Phys.*, **11**, 113031 (2009).
[12] T. K. Yamada et al., *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 183109 (2014).
[13] S. Nagai et al., *APEX*, **7**, 025204 (2014).
[14] M. Hervé et al., *Nat. Comm.*, **9**, 1015 (2018).
[15] P. Willke et al., *Sci. Adv.*, **4**, eaaq1543 (2018).
[16] G. Rodary et al., *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 082505 (2011).
[17] M. Corbetta et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 030208 (2012).
[18] M. Haze et al., *表面科学*, **36**, 403 (2015).
[19] S. Schmaus et al., *Nature Nanotechnology*, **6**, 185 (2011).

I 電子
II 粒子
III 光
IV 探針

V その他