

# スピン偏極走査トンネル顕微鏡：ナノ材料の原子スケール磁気イメージング

## Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy: STM Magnetic Imaging of Nano Materials

山 田 豊 和  
Toyo Kazu Yamada

千葉大学大学院融合科学研究科ナノサイエンス学科

**要 旨** スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM: Spin-polarized scanning tunneling microscopy) は、試料表面・単一原子・単一分子・ナノクラスターなど、ナノ構造体や表面の電子・量子スピン構造 (磁気構造) を、原子スケールの分解能で観察することのできる顕微鏡である。単なる顕微鏡でなく、同時に分光測定が行える。ナノ材料のフェルミ準位近傍 ( $\pm 3$  eV) の電子 (スピン) 状態 (=軌道) を測定できるため、ナノ材料の電気伝導測定に最適な手法の一つであり、次世代ナノエレクトロニクスデバイス創成および評価のための強力な手法となっている。本論文ではこの SP-STM の原理・概要をわかりやすく説明し、今後の SP-STM 研究の発展・普及を願う。

**キーワード**：表面磁性，ナノ磁性，走査トンネル顕微鏡，走査トンネル分光，スピン偏極走査トンネル顕微鏡

スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM: Spin-polarized scanning tunneling microscopy)<sup>1,2)</sup> は、試料表面<sup>3)</sup>・単一原子<sup>4)</sup>・単一分子<sup>5~7)</sup>・ナノクラスター<sup>8)</sup> など、ナノ構造体や表面の電子・量子スピン構造 (磁気構造) を、原子スケールの分解能で観察することのできる顕微鏡である。単なる顕微鏡でなく、同時に分光測定が行える。ナノ材料のフェルミ準位近傍 ( $\pm 3$  eV) の電子 (スピン) 状態 (=軌道) を測定できるため、ナノ材料の電気伝導測定に最適な手法の一つであり、次世代ナノエレクトロニクスデバイス創成および評価のための強力な手法となっている<sup>5~8)</sup>。ナノ材料の持つユニークな形状・対称性は、全く新たな電気特性を示す。この特性の理解と制御が、ナノエレクトロニクス開発には必要不可欠である。

STM の測定機構を簡単に図 1 を用いて説明する。探針を試料に約 0.5–1.0 nm まで接近させる。試料・探針間に電圧 ( $\mu$ V–3 V 程度) を印加することで探針・試料間のギャップをトンネル遷移して流れる電子 (トンネル電流と呼ぶ) を検出する。このため探針および試料は導電性に限られる。無機・有機物質のうち金属や半導体の特性をもつ物質が測定対象となる。トンネル電流は探針・試料間距離の減衰に対して指数関数的に増加するため、pm レベルの起伏を検出できる。電流ノイズが低いほどより高精度で表面形状を検出できる。原子起伏は通常数 pm 以上あるため原子イメージングが可能となる。

図 1 で示すように具体的には検出するトンネル電流 (数 fA から数 nA) を  $10^6 \sim 10^{10}$  倍に増幅し電圧信号に変換する。

通常の STM による表面像測定は定電流モードで行われる。定電流モードはトンネル電流が一定となるように (例えば 100 pA と指定)、フィードバック回路と Z ピエゾ素子の伸縮を利用して探針試料間距離を制御する仕組みである。例えば、今、針先端が試料表面の 1 個の原子の上にあるとする。図 1 の X-Y ピエゾ素子に電圧をかけて針先端の位置を少し動かす。すると針先端はその原子と隣の原子の間の溝にくる。溝の位置では探針試料間距離は広がるためトンネル電流量は 100 pA より減る。定電流モードではトンネル電流を一定にするため、Z ピエゾ素子に電圧をかけ針先端位置を試料へ近づけ距離を小さくしトンネル電流を増やし 100 pA にする。

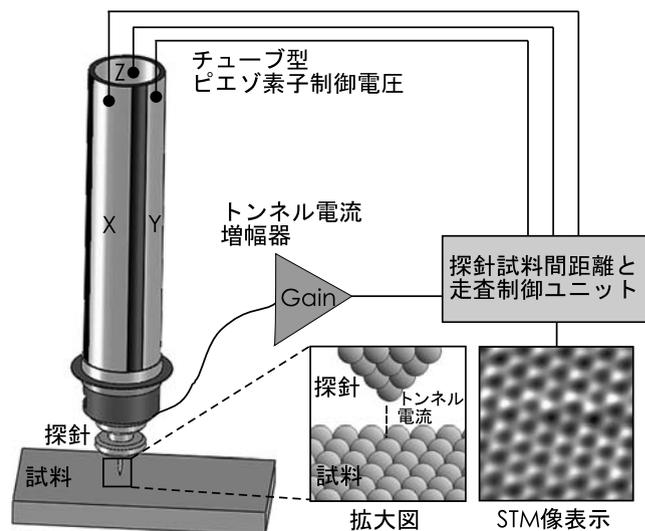


図 1 走査トンネル顕微鏡 (STM) ・概略図

〒 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

2012 年 12 月 25 日受付

X-Y ピエゾ素子に電圧をかけ伸縮させることで針先端を試料表面上で走査し、各位置でトンネル電流が一定となるように Z ピエゾ素子に電圧をかける。Z ピエゾにかかる電圧変化を画像化したものが STM 像である。図 1 に示すようにこの手法により比較的容易に原子像が測定できる (図 1 はグラファイト (0001) 表面の炭素原子のカゴメ状配列を示す)。

この STM を用いて磁気イメージング (試料の磁石の大きさ・方向の可視化, つまり磁気モーメントベクトルまたはスピン偏極度ベクトルの可視化) を行うためには, 定電流モードでなく分光モードを利用する。図 2 に STM 分光の概略図を示す。STM 分光は, 試料のフェルミ準位近傍 ( $\pm 3\text{eV}$ ) の局所電子状態密度を検出する。異なる物質間で電気がどのように流れるかは, 物質の最外殻の電子軌道のフェルミ準位近傍の形 (=電子状態密度分布) できまる。つまり, STM 分光を用いることで, 例えばナノ材料の金属・半導体・絶縁体判定など電気伝導評価を正確に高精度で行うことができる。

分光測定では, 定電流モードと異なりフィードバック回路をオープンにして行う。つまり, 分光測定中は探針試料間距離を一定とする (フィードバック回路を切るため定電流モードに比べ, 一層の除振対策および電流ノイズ対策が必要となる)。分光測定は単純である。テスターで電流電圧特性を測定するのと同じである。図 2 (a, b) が示すように試料探針間距離 ( $z$ ) を固定した状態で (図 2 では  $z = 1\text{nm}$  で固定), 試料への電圧を  $-V$  から  $+V$  まで変えた際のトンネル電流の変化を測定するだけである。試料に負の電圧をかけた際は, 図 2 (a) のように試料のフェルミ準位から探針の非占有状態へ電子は流れる。図 2 (a) の針電子状態は平なので ( $s$  電子バンド), トンネル電流は  $-V$  から  $0\text{V}$  にかけて変化させた際は図 2 (c) のように指数的に減衰していく。次に  $0\text{V}$  から  $+V$  へ電圧をかけていく。試料に正の電圧をかけた際は, 図 2 (b) のように探針のフェルミ準位から試料の非占有状態へ電子は流れる。今, 図 2 (b) の試料電子状態は局在した状態のピーク ( $3d$  電子バンドなど) があるとすると, この状態ピークのあるエネルギー位置ではトンネル電流がより多く流れる。結果として, トンネル電流の電圧による変化をプロットすると図 2 (d) のように正電圧側でトンネル電流は指数的に増加するとともにピーク位置での電流量の増大を瘤として検出できる。通常, この得られたトンネル電流の電圧依存曲線を,  $I(V)$  曲線とよぶ。これを電圧で一回微分すると微分トンネル電流 (=伝導) 曲線となる (図 2 (e)).  $dI/dV$  曲線とよぶ。図 2 (e) が示すように,  $dI/dV$  曲線は電子状態と指数関数の積に比例する:  $dI/dV \propto (\text{電子状態}) (\text{指数関数})^{\text{注1}}$ 。  $dI/dV$  曲線を指数関数で規格化した  $(dI/dV)/T$  曲線を測定することで, 試料のフェルミ準位近傍の電子状態 (=電子軌道・電子バンド) が直接測定できる。この  $I(V)$  曲線および  $dI/dV$  曲線の見方であるが図 2 (c-e) が示すように,  $0\text{V}$  をフェルミ準位, 正電圧側が非占有状態, 負側が占有状態に対応すると考えていただければよい。このようにして STM 分光を用いることでナノ材料のフェルミ準位近傍の電

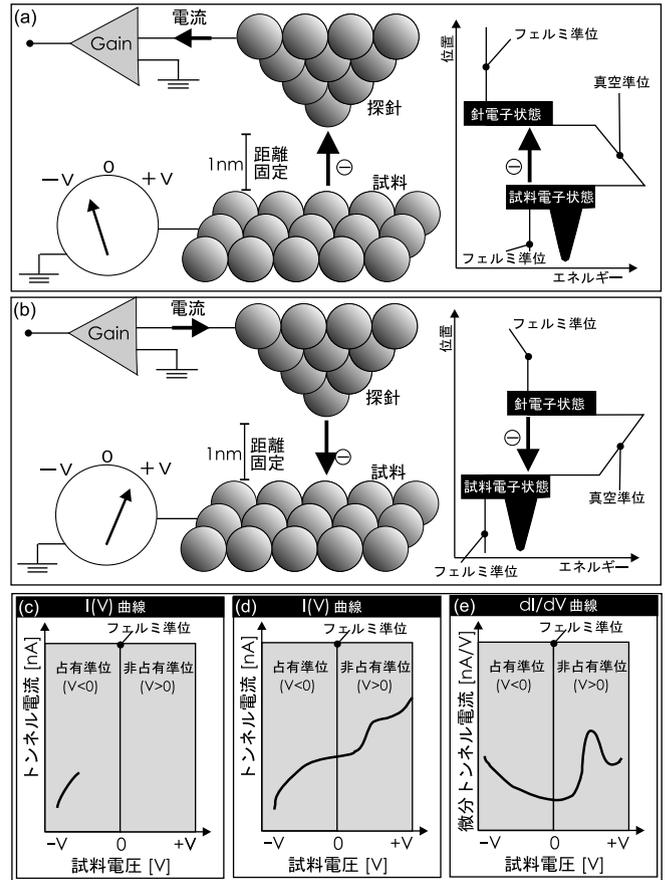


図 2 STM 分光モード・概略図. (a) 試料に負電圧印加の際のトンネル電流の流れ. (b) 試料に正電圧印加の際のトンネル電流の流れ. (c)  $-V$  から  $0\text{V}$  へ電圧を変化させていく際のトンネル電流の変化 ( $I(V)$  曲線). (d)  $-V$  から  $+V$  へ電圧を変化させた際のトンネル電流の変化 ( $I(V)$  曲線). (e)  $I(V)$  曲線 (d) を電圧で微分した  $dI/dV$  曲線.  $dI/dV \propto (\text{電子状態}) (\text{指数関数})$ .

子軌道状態を正確に知ることができ, 新たなナノエレクトロニクスデバイスのための材料評価の最適な手法の一つとなっている。

この分光モードを利用して STM による磁気イメージングが可能である。では, なぜ磁石の大きさ・向きを, ナノ材料の電子状態測定で知ることができるのだろうか。電子は電荷だけでなく角運動量ベクトルを持つため, アップスピン  $\alpha = (1,0)$  とダウンスピン  $\beta = (0,1)$  がある。フェルミ準位近傍を注目する。非磁性の物質では, 電子軌道に入っているアップスピンとダウンスピンの数は等しい。しかし, 磁石となる物質は, フェルミ準位近傍でアップスピンのダウンスピンの数が異なる (ストーナーモデル)。磁気モーメントベクトルは以下のように記述できる:  $\vec{\mu}_j = -g_j \mu_B \vec{J}$  (ランデ  $g_j$  因子,  $\mu_B$ : ボーアマグネトン,  $\vec{J}$ : 全角運動量ベクトル  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $\vec{L}$ : 軌道角運動量ベクトル,  $\vec{S}$ : スピン角運動量ベクトル)。アップスピンとダウンスピンの密度を  $\rho_\alpha$  と  $\rho_\beta$  とする。アップスピンとダウンスピンの数が異なると, その差 ( $\rho_\alpha - \rho_\beta$ ) が磁気モーメントとなる (例えばバルクの鉄の磁気モーメント  $2.2 \mu_B$ )。また, スピン偏極度ベクトルの大き

さは  $|\vec{P}| \equiv (\rho_\alpha - \rho_\beta)/(\rho_\alpha + \rho_\beta)$  と定義される。つまり磁石となる物質では、フェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍でアップスピンとダウンスピンの電子状態がエネルギー軸に対してシフトし  $\rho_\alpha \neq \rho_\beta$  となり、磁気モーメントが発生し、磁石となっている。 $(\vec{\mu}_j$  と  $\rho_\alpha, \rho_\beta$  の関係については後述する。)

試料の磁石の大きさ・方向 (=磁気モーメントベクトルまたはスピン偏極度ベクトル) は、トンネル電流を測定するだけで知ることができる。そのためには探針として磁石の探針を使用する。

磁性探針の作成はスピン偏極 STM 測定の成功を左右する重要課題である<sup>9)</sup>。プローブ顕微鏡には主として STM と原子間力顕微鏡 (AFM) がある。AFM のカンチレバを磁性探針とした磁気力顕微鏡 (MFM) では針からの漏れ磁場を利用する。しかし、STM では漏れ磁場は大敵である。漏れ磁場により微小なナノ磁石や単一原子のスピン偏極度ベクトルが大きく影響を受けてしまう。そのため磁性探針として、不純物がなく・安定なスピンをもたせるため、超高真空中、2000°C で高温処理した W 探針に磁性薄膜 (1-10 nm) を蒸着する手法がスタンダードである。スピン偏極 STM で検出するスピン成分は  $\vec{P}_s \cdot \vec{P}_t$  である。磁性探針の  $\vec{P}_t$  に平行な  $\vec{P}_s$  成分しか検出できない。試料のスピンを 3 次元的に検出するため、スピンの向きが分かった磁性探針が必要である。これまでの研究から、例えばスピン偏極度 40% を持つ Fe/W 探針は針軸に対して直交 (=試料面内成分) の検出が可能<sup>3,9)</sup>、Co/W 探針は針軸に対して平行つまり試料面垂直成分の検出が可能であることが分かっている<sup>5)</sup>。

図 3 はスピン偏極 STM の原理を示す。図 3 (a) は試料と探針の磁気モーメントベクトルの向きが平行な場合である。右側に、探針と試料の電子スピン状態を示す。少数スピンと多数スピンバンドがある (フェルミ準位までの電子状態数の多さで定義)。針側では少数スピンバンドにアップスピン ( $\alpha$ ) が、多数スピンバンドにダウンスピン ( $\beta$ ) が入るとする。また、ここでは理想的に探針のフェルミ準位のスピン偏極度は 100% とする (つまりアップスピンしかない)。平行な場合 (図 3 (a))、試料の少数・多数スピンバンドに探針と同様にそれぞれアップスピン・ダウンスピンが入る。この場合のトンネル電流を考える。

トンネル現象は、探針と試料の間に真空 (絶縁物) が挿入された際、その表面 (界面) で生じる現象である。導電性物質のバルク中では、電子はブロードな電子バンド中で自由に動いている。しかし表面では、対称性の破れから特定のエネルギー準位 (=表面状態ピーク位置) にしか存在できない。バルク中の自由な電子が真空へ抜け出るには、表面状態ピークのエネルギーをもたなくてはならない。あたかも、表面には水道の蛇口のようなバルブがあると考えればよい。磁性体の場合、電子はアップスピン ( $\alpha$ )・ダウンスピン ( $\beta$ ) に分かれる。それぞれの電子にバルブがある。図 3 (a) の探針側を見ると、フェルミ準位の  $\alpha$  のバルブは電子 3 個分開いており、 $\beta$  のバルブは閉じている。一方、試料側のバルブをみ

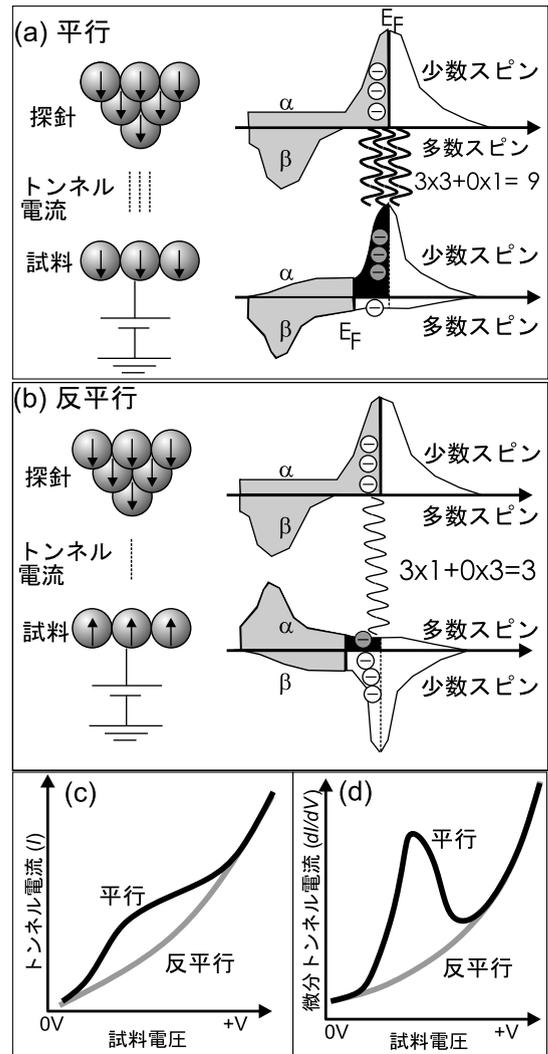


図 3 スピン偏極 STM の原理。(a, b) 磁性探針と磁性試料間の電子スピンのトンネル遷移。 $\alpha$  はアップスピン、 $\beta$  はダウンスピン、 $E_F$  はフェルミ準位。探針がフェルミ準位でスピン偏極度 100% の場合である。少数スピンバンドにアップスピンだけがある。探針と試料の磁気モーメントベクトルが (a) 平行な場合と (b) 反平行な場合。試料の磁化が反転したために試料の少数・多数スピンバンド図を反転させて描いている。電子のトンネル遷移確率は平行な場合  $3 \times 3 + 0 \times 1 = 9$  個、反平行な場合  $3 \times 1 + 0 \times 3 = 3$  個。平行と反平行な場合で得られる (c)  $I(V)$  曲線と (d)  $dI/dV$  曲線。

ると、 $\alpha$  のバルブは電子 3 個分開いており、 $\beta$  のバルブは 1 個分開いている。探針と試料のそれぞれからでてきた電子は真空 (絶縁物) 中で重なりあう。その結果、真空中での存在確率 (トンネル遷移電子量) は、 $3 \times 3 + 0 \times 1 = 9$  個とかける。(但し、トンネル遷移過程ではスピンの向きは反転しないとする。)

つぎに、反平行な場合 (図 3 (b)) を考える。探針の状況は変わらない。試料の磁石の向きがかわる。つまり試料の多数スピンバンドと少数スピンバンドが反転するため、試料の多数スピンバンドにアップスピン ( $\alpha$ ) が、少数スピンバンドにダウンスピン ( $\beta$ ) が入る。その結果、試料側は、 $\alpha$  の

バルブは電子1個分開き、 $\beta$ のバルブは3個分開く。この場合の真空中での存在確率（トンネル遷移電子量）は、 $3 \times 1 + 0 \times 3 = 3$ 個となる。図3(a, b)の磁気抵抗は $(9 - 3)/(9 + 3) = 50\%$ となる。またこの時の針のスピンの偏極度は $(3 - 0)/(3 + 0) = 100\%$ 、試料のスピンの偏極度は $(3 - 1)/(3 + 1) = 50\%$ となる。

このようにして、磁性探針と磁性試料の間のトンネル電子遷移量は、探針と試料のスピンの偏極度ベクトルの向き（それぞれ $\vec{P}_p$ 、 $\vec{P}_s$ と定義する）に依存し、磁気抵抗量（電子スピン遷移量）はスピンの偏極度ベクトルの大きさに依る。この関係を式でかくと、 $I \propto I_0 (1 + \vec{P}_s \cdot \vec{P}_p)$  または  $dI/dV \propto dI_0/dV (1 + \vec{P}_s \cdot \vec{P}_p) = dI_0/dV (1 + |\vec{P}_s| |\vec{P}_p| \cos\theta)$  となる。トンネル電流中のスピン成分は、試料のスピンの偏極度ベクトルと探針のスピンの偏極度ベクトルの内積に比例する。また、磁石の大きさ成分（スピンの偏極度ベクトルの大きさ）は、 $dI/dV$ の非対称性から求まる： $|\vec{P}_s| |\vec{P}_p| = (dI/dV_P - dI/dV_{AP}) / (dI/dV_P + dI/dV_{AP})$ 。ここで $dI/dV_P$ は平行な場合での $dI/dV$ 、 $dI/dV_{AP}$ は反平行な場合での $dI/dV$ を意味する。その際、探針のスピンの偏極度ベクトルの大きさ（ $|\vec{P}_p|$ ）が分からなくては試料の磁石の大きさ（ $|\vec{P}_s|$ ）は求まらない（測定の注意点は注2）参照。既知の $|\vec{P}_p|$ は、Fe/W探針で約40%である<sup>9)</sup>。

このようにして、トンネル電流を測定することで磁石の大きさ・方向（＝スピンの偏極度ベクトル）が分かる。図3(c, d)に図3(a, b)の場合で測定した分光曲線の結果を示す。探針のフェルミ準位にはアップスピンしかないとしたため、試料のアップスピンのいる電子スピンバンドをとらえる。平行な場合では試料の少数スピンバンド、反平行な場合では多数スピンバンドをとらえる。 $dI/dV \propto dI_0/dV (1 + \vec{P}_s \cdot \vec{P}_p)$ であるので、平行な時は $dI/dV_P \propto dI_0/dV (1 + |\vec{P}_s| |\vec{P}_p|)$ 、反平行な時は $dI/dV_{AP} \propto dI_0/dV (1 - |\vec{P}_s| |\vec{P}_p|)$ となる。この平行と反平行の $I(V)$ および $dI/dV$ 曲線の差を磁気コントラストと呼ぶ（注意点は注3）参照。

具体的なSTM磁気イメージングについて図4を用いて説明する。矢印は磁石の向き（＝磁気モーメントまたはスピンの偏極度ベクトルの向き）を示す。磁性探針を走査しながら、試料表面の各原子磁石位置で、高さの情報（フィードバック閉）と $I(V)$ または $dI/dV$ 曲線（フィードバック開）を交互に測定していく（1枚測定するのに通常数分から数十分かける）。高さの情報を画像化して表面形状像が得られる（定電流モードと同じ）。同時に、各位置の指定した電圧の $dI/dV$ 値を画像化することで分光像が得られる。例えば図3(d)の $dI/dV$ 曲線で平行な場合にピークが現れた電圧での $dI/dV$ 値を画像化すれば図4に示すように、試料表面の磁石で探針の磁石と平行な場所は明るく、反平行な場所は暗くみえる。図4では直交する場合は中間色で描いてある。このようにしてSTM磁気イメージングでは分光像中の明暗（磁気コントラスト）で、試料の磁石の大きさや方向を知ることができる。

注意点は、スピンの偏極度ベクトル $\vec{P}$ と磁気モーメントベ

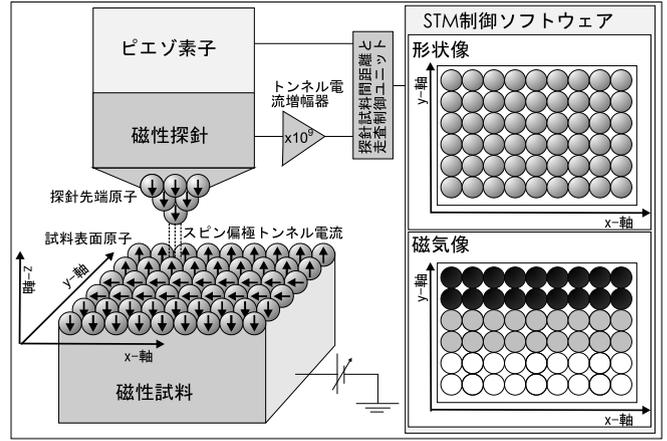


図4 スピンの偏極STMによる磁気イメージング。トンネル電流中のスピン遷移確率は、試料と探針のスピンの偏極度ベクトルの内積に比例する： $dI/dV(1 + |\vec{P}_p| |\vec{P}_s| \cos\theta)$ 。各位置の $dI/dV$ 値を画像化することで磁気像となる。磁気像中のコントラストが $\vec{P}_s$ と $\vec{P}_p$ の内積に比例していると考えられる。

クトル $\vec{\mu}_j$ の混同である。磁気モーメントベクトルは $\vec{\mu}_j = -g_j \mu_B \vec{J}$ であるが、スピンの偏極度ベクトル $\vec{P}$ は、スピン関数 $\gamma$ を用いて次のように定義できる： $\vec{P} \equiv \langle \gamma | 2\vec{J} | \gamma \rangle$ 。今、 $\vec{J}$ は任意の方向 $(x, y, z) = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$ を向いているとする。 $\theta$ をz軸からの角度、 $\phi$ をx軸からの角度とすれば、

$$\gamma = \left( \cos \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2} \exp(i\phi) \right)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha + \frac{1}{\sqrt{2}} \beta$$

$$\text{入すれば, } P_x = 2 \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \frac{\exp(i\phi) + \exp(-i\phi)}{2} = \sin \theta \cos \phi,$$

$$P_y = -2i \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \frac{\exp(i\phi) - \exp(-i\phi)}{2} = \sin \theta \sin \phi, \quad P_z = \cos^2$$

$$\frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} = \cos \theta \text{ となり, 任意 } \vec{J} \text{ の方向と同じになる。つまり,}$$

$\vec{P}$ は $\vec{J}$ と平行、 $\vec{\mu}_j$ は反平行である。バルクの3d磁性金属では $\vec{L}$ は小さく、 $\vec{J} \sim \vec{S}$ としてスピン角運動量ベクトルのみで説明されることが多い。しかし、単一原子などナノ磁石では、 $\vec{L}$ は無視できないことが多く $\vec{J}$ で考えたほうがよい。

いま一つ、注意すべき事は、STMは試料「表面」の電子スピン状態を検出する点である。バルクで磁性体であっても表面では対称性の崩れからスピンの偏極度が0となっている材料も多い。そのためスピンの偏極STM測定は表面に高スピンの偏極表面状態をもつ試料が使われる。スピンの偏極STMで使用されてきた磁性試料： $\text{Fe}(110)^{10)$ 、 $\text{Fe}(001)^{3)}$ 、 $\text{Mn}(001)^{3)}$ 、 $\text{Co}(0001)^{11)}$ 、 $\text{Cr}(001)^{12)}$ 等はすべて高スピン表面状態をフェルミ準位近傍に有する。

実際にスピンの偏極STMを行うためには実に様々なノウハウが必要となる。まず、原子レベルで平坦な基板が必要である。原子テラス幅100nm以上（100nm幅以上に1個の原子ステップ（高さ0.2nm）の基板を使うのがスタンダードで

ある。(非磁性物質の基板としてW, Mo, 貴金属が使用される事も多い。) なぜならばステップ位置での局所対称性により, 場合によってスピン偏極表面状態はクエンチし<sup>13)</sup>, スピン偏極度はほぼ0となるからである. なお, ステップによる影響はステップから0.5–1.0 nm程度なので, 図5のMn膜表面の実例のようにステップ密度が100 nm以下であっても測定は可能である(ただし, Mn膜の基板, 鉄単結晶のテラス幅は100–200 nm). この平坦な基板の上に, 測定したい試料(単一原子・分子, 微粒子, ナノ構造体, 薄膜)を吸着(蒸着)する.

また微小な磁性体はしばしば熱や振動によりスピンの不安定となり, キュリー温度が室温以下となってしまう事がある. 測定対象によってキュリー温度は変化するため, 測定したい試料のキュリー温度を事前に確認(または推測)し最適な温度環境で測定を行うのが望ましい. 例えば, 1–2原子層厚さのFe薄膜(基板: W(110))<sup>10)</sup>やCo薄膜(基板: Cu(111))<sup>5)</sup>のキュリー温度は室温以下であるため, 液体ヘリウム温度近傍で測定する必要がある. 一方, 強磁性/反強磁性の間に働く強い磁気結合を利用すれば, 磁性薄膜であってもキュリー温度は室温以上となる.

図5にスピン偏極STM測定の実例を示す. 強磁性Fe(001)基板の上に成長させた層間反強磁性Mn(001)薄膜表面を使用した. 測定は全て室温で行われた<sup>3)</sup>. 図5(a)は測定系の断面モデルである. 球は原子, 矢印は磁石の方向を示す. Mn(001)膜は, 一つの原子層内で強磁性結合, 各原子層間で反強磁性結合している. この測定には針軸に対して垂直(=試料表面の面内)方向を向いたFe/W探針を使用する<sup>9)</sup>. 探針のスピン偏極度ベクトルが試料表面・面直方向を向いている場合, トンネル電流中のスピン成分は $\vec{P}_s$ と $\vec{P}_t$ の内積であるため $\cos\theta = 0$ となり検出できない.

この表面の表面形状像が図5(b)である. 寸法は100 nm × 100 nm (75 × 75 ピクセル). 明るい場所ほど高い. 数字は各場所のMn原子層の厚さを示す. 8原子層面から12原子層目まで確認できる. この各ピクセル位置で $dI/dV$ 曲線を測定する. 図5(c)に結果を示す. 横軸が電圧, 左の縦軸が $dI/dV$ , 右の縦軸は規格化して距離依存性を除去した $(dI/dV)/T$ を示す. 実線が $dI/dV$ 曲線, 点線が $(dI/dV)/T$ 曲線, ダッシュ線が指数関数である. Mn膜の分光曲線の場合, 規格化しなくては状態ピークを確認できない. 点線の $(dI/dV)/T$ 曲線に注目する. 灰色の曲線は偶数番目の原子層から得た. 黒色の曲線は奇数番目の原子層から得た. Mn原子層は層間で反強磁性(=180度)結合しているため, 灰色の曲線は探針と試料のスピン偏極度ベクトルが平行な場合, 黒色の曲線は反平行な場合に測定したものと分かる.

フェルミ準位(=0 V)上, 非占有準位+0.8 Vにピークが確認できる. 図3のモデルでは簡単のために探針のスピン偏極度を100%としたが, 実際の実験で使用したFe/W探針のスピン偏極度は40%である. そのために反平行な場合であっても完全にピークはなくなる. いずれにせよ, この

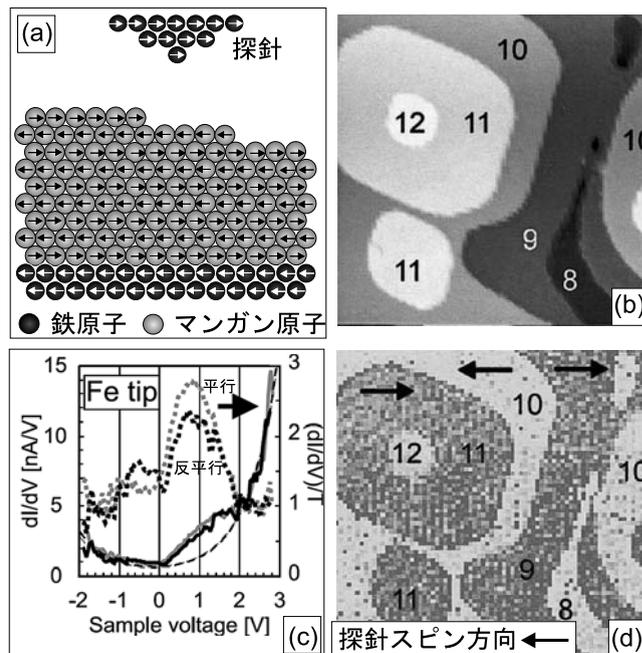


図5 スピン偏極STM分光による実例. Fe(001) ウィスカ単結晶上に超高真空中・370Kで成長させたbct-Mn(001)超薄膜表面の磁気イメージング. (a)系の断面モデル. 球は原子, 矢印はスピン偏極度ベクトルを示す. (b)STM表面形状像(100 × 100 nm<sup>2</sup>). (c)  $dI/dV$ 曲線と規格化 $(dI/dV)/T$ 曲線. (d)  $dI/dV$ 像. 磁気コントラストが確認できる. 探針のスピン偏極度ベクトルと平行な場所が明るく, 反平行な場所が暗く見える.

結果から+0.8 Vに少数スピンバンドがあることがわかる. またフェルミ準位下, 占有準位-0.5 Vにもピークが確認できる. ここでは反平行のピークの方が大きい. つまり, ここには多数スピンバンドがあることがわかる. 図5(d)は+0.8 Vのピーク位置近傍の $dI/dV$ 値を画像化した像である. ピーク電圧位置で最も高い磁気コントラストが得られる. 図5(b)と比較することで, 偶数層が明るく, 奇数層が暗く見えている. フェルミ準位上+0.8 V近傍では, 偶数層のスピンは探針のスピンと平行, 奇数層は反平行であると一目でわかる.

このようにして, スピン偏極STM分光による磁気イメージングを用いるとナノ磁気材料の電気特性および磁気モーメント分布を原子スケールで確認することができる. また, 単一磁性原子測定では極低温が必要不可欠である<sup>4)</sup>. 原子レベルで平坦な基板を10K以下に冷却した状態で原子を蒸着して作成する. 単一分子は大きさによるが, よく利用される単一フタロシアニン分子程度の大きさであれば室温で蒸着しても作成できる<sup>5)</sup>. 単一原子や単一分子内の磁性イオンのスピン状態を測定するためには1 meV以下のエネルギー分解能が必要となる. 室温では熱ゆらぎが約26 meVあるため検出できない. またスピン偏極STM測定の全ての作業は超高真空中で行う必要がある. また低温にするためにはクライオスタットなどの冷凍機が必要である. 機械振動・電流ノイズは最大限にカットしなくてはならない. 磁場をかけるためには

超電導コイルが必要となる。

このようにして、様々な注意を払いながら磁性探針を用いて試料表面各ピクセル位置で  $dI/dV$  曲線を測定し、異なる場所を得られた  $dI/dV$  曲線間の  $dI/dV$  値に差 (=コントラスト) が観察され、これが  $\vec{P}_s \cdot \vec{P}_i$  に対応していれば試料のスピンの情報をとらえたことになる。しかし、この得られたコントラストが  $\vec{P}_s \cdot \vec{P}_i$  であることを証明するのは難しい。なぜなら、 $dI/dV$  にコントラストを生じる要因には以下の4つがあるからである；(1) 場所により異なる局所電子状態密度を持つ。(2) 場所により異なる仕事関数を持つ。(3) 場所により各原子のスピンの磁気モーメント(方向または大きさ)が異なる。(4) 場所により異種元素がある。(1)(2)(4)による可能性が無い場合にのみコントラストがスピンによるものであると断定できる。さらに、得られた磁気コントラストは試料・探針間距離 ( $z$ ) に依存し、時にはコントラストは反転する<sup>3)</sup>。 $dI/dV$  を指数関数 ( $T$ ) で規格化することによりこの  $z$  依存性は取り除けるのだが<sup>3)</sup>、 $dI/dV$  磁気像にはこの効果が含まれる。コントラストの意味を理解するには十分な考察・解析が必要である。

このように磁性探針を用いて得られた  $dI/dV$  像中のコントラストの意味を正しく理解するには多くの知識が必要である。21世紀以降、原子スケールで次々と発見される新たな磁気・量子スピン現象の研究にスピン偏極STMは大きな役割を果たしている。この顕微鏡技術がますます発展・普及していくことを願う。

[注]

注1)  $dI/dV$  中に含まれる「指数関数」について説明する。これはトンネル確率関数 ( $T$ ) と呼ばれ、式で記述すると： $T = a_+ \cdot \exp[-b\sqrt{\phi - V_s/2}] + a_- \cdot \exp[-b\sqrt{\phi + V_s/2}]$  となる。なお、 $b = 2\sqrt{2m/\hbar^2}z = 1.02z$  である。 $m$ ：電子質量、 $\hbar$ ：プランク定数/ $2\pi$ 、 $V_s$ ：試料電圧。探針試料間距離 ( $z$ ) の次元は Å である。 $\phi$  は、探針と試料の平均の仕事関数(典型的に約 4 eV)。 $a_+$  と  $a_-$  は、それぞれ正と負電圧側の比例係数である。この式からわかるように、トンネル確率関数は距離  $z$  の増加に対して減り、試料電圧  $V_s$  の増加に対して増える。

注2) なお、分光測定を行う際まず探針試料間距離を固定するのだが、磁性試料の場合この距離が平行・反平行で変化してしまう。 $dI/dV \propto$  (電子状態) (指数関数) であり、距離 ( $z$ ) が変われば指数関数の項 ( $\exp(-2\kappa z)$ ) が変わり  $dI/dV$  値に影響する。つまり、 $|\vec{P}_s| |\vec{P}_i| \neq (dI/dV_p - dI/dV_{AP}) / (dI/dV_p +$

$dI/dV_{AP})$  となってしまう (実例は、文献3))。そのため、正確には  $dI/dV$  からこの距離依存性を規格化により取り除くことで試料のスピン偏極度ベクトルの大きさが求まる： $|\vec{P}_s| |\vec{P}_i| = ((dI/dV)/T)_p - [(dI/dV)/T]_{AP} / ((dI/dV)/T)_p + [(dI/dV)/T]_{AP}$ 。

注3) スピン偏極STMによる磁気イメージングでは、磁気コントラストは、図3(d)からも想像がつくように電圧によって変わる。図3(d)の例では0V付近で  $dI/dV_p$  と  $dI/dV_{AP}$  で差がなくなっているため磁気コントラストは消えてしまうが、磁石でなくなったわけではないので注意が必要である。スピン偏極した多数または少数スピン電子状態バンドがあるエネルギー位置で、磁気コントラストが見える。またトンネル電流中に含まれるスピン成分は通常数%程度である。このため測定装置の電流ノイズは1pA以下にすることが望ましい。

文 献

- 1) Wiesendanger, R.: *Reviews of Modern Physics*, **81**, 1495 (2009)
- 2) 山田豊和：磁気イメージングハンドブック，共立出版，15–44 (2010)
- 3) Yamada, T.K., Bischoff, M.M.J., Heijnen, G.M.M., Mizoguchi, T. and van Kempen, H.: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 056803 (2003)
- 4) Balashov, T., Schuh, T., Takacs, A.F., Ernst, A., Ostanin, S., Henk, J., Mertig, I., Bruno, P., Miyamachi, T., Suga, S. and Wulfhchel, W.: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 257203 (2009)
- 5) Schmaus, S., Bagrets, A., Nahas, Y., Yamada, T.K., Bork, A., Evers, F. and Wulfhchel, W.: *Nature Nanotechnology*, **6**, 185 (2011)
- 6) Miyamachi, T., Gruber, M., Davesne, V., Bowen, M., Boukari, S., Scheurer, F., Rogez, G., Yamada, T.K., Phrasser, P., Beaurepaire, E. and Wulfhchel, W.: *Nature Communications*, **3**, 938 (2012)
- 7) Bagrets, A., Schmaus, S., Jaafar, A., Kramczynski, D., Yamada, T.K., Alouani, M., Wulfhchel, W. and Evers, F.: *Nano Letters*, **12**, 5131–5136 (2012)
- 8) Gerhard, L., Yamada, T.K., Balashov, T., Takacs, A.F., Daena, M., Ostanin, S., Ernst, A., Mertig, I. and Wulfhchel, W.: *Nature Nanotechnology*, **5**, 792 (2010)
- 9) Irisawa, T., Yamada, T.K. and Mizoguchi, T.: *New Journal of Physics*, **11**, 113031 (2009)
- 10) Pietzsch, O., Kubetzka, A., Bode, M. and Wiesendanger, R.: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5212 (2000)
- 11) Ding, H.F., Wulfhchel, W., Henk, J., Bruno, P. and Kirschner, J.: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 116603 (2003)
- 12) Kleiber, M., Bode, M., Ravlic, R. and Wiesendanger, R.: *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4606 (2000)
- 13) Bischoff, M.M.J., Yamada, T.K., Fang, C.M., de Groot, R.A. and van Kempen, H.: *Phys. Rev. B*, **68**, 045422 (2003)