

【助成 38 -12】

超高密度2次元鉄ナノ磁石ハニカム規則配列作製による超省エネ電界書き込み制御型・磁気記憶素子の開発

研究者 千葉大学 大学院工学研究院 准教授 山田 豊和

〔研究の概要〕

情報は「1」「0」信号に変換され磁石の向きNS極で保存されている。2021年と比較し2030年には世界の情報量は1000倍以上に増大する。限られた電力と資源で情報社会発展を実現するには、革新的な情報記憶媒体の開発が必要である。そこで、世界最小・超高密度(磁石サイズ2-3 nm)・極薄(厚さ0.4nm)ナノ磁石ビットパターン膜の開発を目指した。真空基板表面で、前駆体有機分子を用いて二次元ハニカム格子を作製し、これに磁性金属を蒸着した。2021年度、遷移金属と分子格子は電子的結合をしない事、磁性金属吸着でも分子共有結合は保持されることを確認した。

〔研究経過および成果〕

本研究は、全て、超高真空中で実施した。超高真空・室温・走査トンネル顕微鏡(STM)装置、超高真空・室温・紫外光電子分光装置(UPS)、エックス線光電子分光(XPS)装置を用いて実施した。

基板の選定・清浄化

申請時点の2020年度、我々はAu(001)やAu(111)基板表面上に、1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene:トリスプロモベンゼン(TBB)分子を、基板温度室温にて真空中で昇華した。室温で吸着しただけでは、TBB分子のままであるが、基板を真空加熱(430 K)すると、TBB分子からBr原子が脱離する。Br脱離したTBB分子はAu基板表面を熱拡散する。別のBr脱離したTBB分子と衝突し、新たなC-C共有結合を形成する。このウルマン反応が繰り返されることで、数十nmサイズの共有結合性有機分子構造体(COF: covalent organic framework)が実現する。

Au基板は有機分子の表面合成で広く使用されてきた。不活性で酸化せず、安定に清浄な表面が得や

すいからである。しかし、磁性的な観点では、鉄FeやコバルトCoなどの遷移金属磁石に比べて、Auは表面エネルギーが極めて低い。そのため、Auの表面析出や表面合金形成が発生し、磁気特性を乱す。

本研究では、安定な面直磁気異方性を有することが分かっている、Cu(111)基板表面上の磁性金属ナノ島に注目した。Cu(111)表面で安定に均一なCOFが作製できる条件の確立と、作製したCOFへの磁性金属吸着によるCOF破壊や変形の有無、さらにCOFの格子穴の中で遷移金属が選択的に成長するかの確認を実施した。

準備槽で基板処置や製膜を行った後、超高真空を保持したまま解析槽に移動しSTM/UPS/XPS測定を行った。Cu(111)基板表面の清浄化と原子レベルでの平坦化処理を実施した。アルゴンスパッタと加熱処理サイクルを実施した。Cu(111)表面で得たSTM形状像は、100 nmサイズの広い原子テラスと、単原子ステップ(段差約200 pm)を示した。

Cu(111)基板表面への TBB 分子蒸着と COF 作製

TBB 分子(白い粉)をアルミナ坩堝に入れ、導入槽(加熱中 10^{-6} Pa)にて昇華した。100 mm 直上の水晶振動子(QCM)で昇華レートを得た。本研究では、昇華レート 0.15 nm/min、るつぼ温度 122.8 °C を使用した。ただし、有機分子の密度や z-impedance は不明のため、QCM パラメータ値: 密度 1 g/cm³, z-impedance 1 を使用した。TBB 分子を約 0.4 nm 厚さ分だけ基板温度「室温で」Cu(111)表面に蒸着した。Au 基板と異なり、室温にもかかわらず Cu(111)表面上で STM 形状像は、不規則な多角形格子(大きさ数 nm)を示した (Fig.1a)。すでに、ウルマン反応が生じたことを示唆した。

この表面を、超高真空内にてポストアニールした(約 430 K, フィラメント電流 1.8A, 4.4 V, 8 min)。ポストアニール後の表面で得た STM 形状像は、大きさ数 nm サイズの六角形が規則配列したハニカム形状 COF を示した (Fig.1b)。Cu(111)上の全 TBB 分子がウルマン反応したと思われる。ただ、COF は表面全体に広がらず、大きさ数十 nm の島が確認できた。

STM 形状像をフーリエ変換した FFT 像は、六回対称スポットを示した。低速電子線回折(LEED)でも、同様の六回対称スポットを確認した。均一性の高い COF が作製できたことを示唆する。作製した COF 島の UPS/XPS 測定を実施した。UPS 曲線から、ポストアニール前の TBB 分子の HOMO ピークをフェルミ準位下 -2.2 eV に確認した。また、-2.7 eV 近傍の Cu(111) d-band が TBB 吸着により大きく変化することが分かった。

ハニカム格子 COF への Co 蒸着

作製したハニカム格子に、0.01 ML (monolayers: 原子層) Co (flux 9.5 nA, 6 s) を蒸着した。結果を

Fig.1c-e に示す。Fig.1c の STM 像から、COF と単原子層厚さの Co が共存していることが分かった。また、COF 穴の中に Co 粒が存在した。一方で、Fig.1d のように、COF 下に Co が潜り込みクラスター成長するケースも確認した。Fig.1e は、COF と Co 島がそれぞれ独立に成長する領域を観察した。これらは、エネルギー的には、COF と遷移金属は混合せず、分離した方が安定な事を示唆する。UPS 結果でも、Co 3d 状態と TBB 分子 HOMO 状態は混成しないことを確認した。

本研究より、Co 吸着しても COF は保持され、COF 格子内の穴で成長する事が分かった。ただし、COF と基板間の結合は弱い為、Co が COF 下に潜り込むことも判明した。

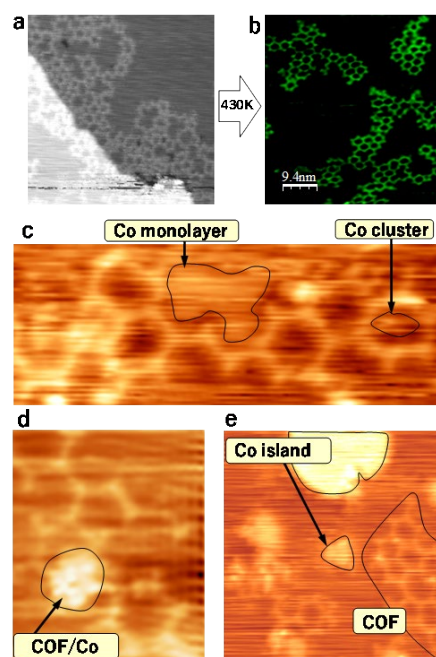


Fig.1 (a) TBB 分子を Cu(111)基板温度 300 K で蒸着した表面の STM 像: 50×50 nm², +2 V, 10 pA。 (b) (a)の表面を真空にて 430 K 加熱した後の表面の STM 像: 50×50 nm², -2.5 V, 10 pA。 (c-e) COF/Cu(111)に 0.01 ML Co を蒸着した表面の STM 像。(c) 20×7 nm², (d) 9×11 nm², -2 V, 23 pA。 (e) 25×25 nm², -2 V, 41 pA。