

平成21年 4月 20日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18310077
 研究課題名（和文） 極短パルス光GHzフォノン共鳴システムの開発と多層膜界面弾性の系統的研究
 研究課題名（英文） Development of GHz ultrafast phonon resonance spectroscopy system and study on the interface stiffness of multilayer thin films
 研究代表者
 荻 博次（OGI HIROTSUGU）
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
 研究者番号：90252626

研究成果の概要：

フェムト秒パルス光を用いて、ナノ薄膜内に超高周波の超音波共鳴を励起し、励起光と同期した別のフェムト秒パルス光によってピコ秒の時間分解能での超音波共鳴の様子を受信する手法を開発し、これを用いて、ナノ薄膜の力学的性質を正確に評価する手法を確立した。そして、多層ナノ薄膜人口超格子の界面の弾性に関する情報を積極的に抽出する手法を考案し、これまで評価することの困難であった界面の弾性や健全性を評価することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	12,300,000	3,690,000	15,990,000
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：ナノメカニクス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：弾性定数，ナノ薄膜，人口超格子，フォノン共鳴，フェムト秒パルス光

1. 研究開始当初の背景

世界中でナノスケールにおける多層膜の物性研究が進んでいる。特に各層が数～数十原子層からなる多層膜は超格子薄膜と呼ばれ、バルクでは得られなかった機能が発現する。垂直磁気異方性や巨大磁気抵抗を示す多層膜などが典型的な例である。これまで、これら多層膜に関しては磁性や光学的性質といった機能に関する研究が重点的に行われてきた。しかし、近年、機能だけではなく力学的性質を把握することの重要性が認識さ

れるようになってきた。これは、弾性ひずみや異物質間の格子・弾性ミスフィットといった力学的作用が薄膜の機能に直接影響を及ぼすことが明らかになってきたためである。力学的性質の中でも弾性定数は特に重要な量であり、多くの熱力学的諸量と密接に関わっているだけでなく、結晶性や欠陥の存在を示す量でもある。超格子薄膜の特異な物性は異種原子層間の界面に起因することが示唆されており、学術的・実用的にも界面近傍の弾性的性質の測定が特に強く望まれるが、現

在界面弾性を検知する計測法は存在しなかった。

2. 研究の目的

そこで、申請者らは極短パルス光により膜厚方向に超音波（フォノン）共鳴を引き起こし、ナノ薄膜の弾性的性質を正確に計測する光学音響的手法を確立することを目的として本プロジェクトを開始した。また、界面近傍にひずみの集中したモードの共鳴周波数を計測することにより、界面の影響を強く受けた弾性定数の計測が可能であると考え、界面弾性を積極的に評価する手法を確立することも目指した。

3. 研究の方法

本研究では、ピコ秒レーザー超音波法を基盤としている。1984年にブラウン大学のMarisらの研究グループは、ピコ秒レーザーを用いたポンプ・プローブ計測により、薄膜内の超高周波（ ~ 100 GHz）の弾性波の励起と検出に世界で初めて成功した（C. Thomsen et al., Phys. Rev. Lett. 53, 989 (1984).）。ピコ秒レーザー超音波法の基本はポンプ・プローブ計測である。例えば、金属薄膜にレーザー光をほんの一瞬（ ~ 100 フェムト秒）だけ照射する場合を考える。照射箇所は瞬間的に上昇して熱応力が金属部に発生し、これが音源となって主に縦波が薄膜の膜厚方向に伝ばする。縦波は金属薄膜内を多重反射するが、その音速を決定することができれば、膜厚方向の弾性定数（ $=(\text{音速})^2 \times (\text{密度})$ ）が得られる。しかし、これは容易なことではない。なぜなら、縦波が薄膜内を伝ばする時間は非常に短く、例えば100 nmの薄膜を縦波が一往復する時間は約30ピコ秒であり、これほど短時間に起こる現象を観測することは通常の計測装置では不可能であるからである。しかし、ピコ秒というのは超音波の世界からすると短い時間であるが、光からすると決してそうではない。例えば、30ピコ秒の間に光は9 mmも進むことができる。このように、光速と音速が5桁以上も異なることを利用して、ナノオーダーで起こる物理現象をミリメートルオーダーのマクロな計測法によって正確にとらえることができる。この点がピコ秒レーザー超音波の本質と言える。

図1は、申請者らが本研究において構築した光学系である。チタン・サファイアパルスレーザーからの出力パルス光（波長800 nm）を $\lambda/2$ 波長板と偏光ビームスプリッター（PBS）により透過光と反射光に分離する。透過光をコーナリフレクタにより光路調整した後、音響光学素子によって変調し、試料表面に集光して弾性波を励起する。これをポンプ光と呼ぶ。PBSの反射光は、非線形光学結晶に通し倍波とした後（波長400 nm）、ビームスプリッターによりさらに分離し、一方を参照光として検出器に取り込み、もう一方を試料に照射する。これをプローブ光と呼ぶ。試料が弾性波によってひずんでいる場合、光の反射率が変化するため、反射したプローブ光の振幅と位相は参照光とは異なる。その反射光を検出器に入力し、参照光の成分を差し引いた出力をロックインアンプに入力し、変調周波数成分を抽出することにより、わずかな反射率変化を観測することができる。コーナリフレクタをステージで移動してポンプ光の光路長を変化させることにより、ポンプ光が入射してからプローブ光が試料表面に照射されるまでの時間を変化させる。これにより、試料表面近傍のひずみ分布の時間変化を反射率を介して観測することができる。

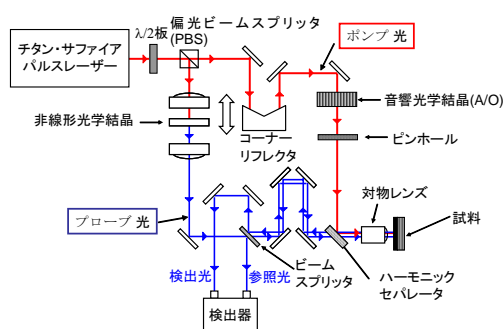


図1 ピコ秒レーザー超音波光学系。

リットによりさらに分離し、一方を参照光として検出器に取り込み、もう一方を試料に照射する。これをプローブ光と呼ぶ。試料が弾性波によってひずんでいる場合、光の反射率が変化するため、反射したプローブ光の振幅と位相は参照光とは異なる。その反射光を検出器に入力し、参照光の成分を差し引いた出力をロックインアンプに入力し、変調周波数成分を抽出することにより、わずかな反射率変化を観測することができる。コーナリフレクタをステージで移動してポンプ光の光路長を変化させることにより、ポンプ光が入射してからプローブ光が試料表面に照射されるまでの時間を変化させる。これにより、試料表面近傍のひずみ分布の時間変化を反射率を介して観測することができる。

この手法を用いて、Ptナノ薄膜、Co/Pt超格子、ナノ結晶ダイヤモンド薄膜などの機能性ナノ薄膜の弾性定数を測定し、弾性と構造・機能との相関を系統的に探究した。

4. 研究成果

(1) Pt薄膜の弾性異常

図2はPt薄膜の面直弾性定数の膜厚依存性である。図中の破線はバルク値であり、結晶の(111)面が膜面に平行な場合 ($C_{\langle 111 \rangle}$)と結晶方位がランダムな場合（等方体, C_{iso} ）を示している。X線回折測定から結晶の(111)面が膜面に平行な集合組織を示すことが分かっ

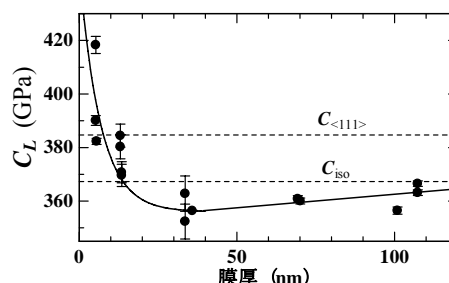


図2 Pt薄膜の面直弾性定数の膜厚依存性。 $C_{\langle 111 \rangle}$ および C_{iso} はそれぞれ結晶粒の(111)面が完全に膜面と平行のときおよび結晶粒がランダム配向したときのバルクの弾性定数。

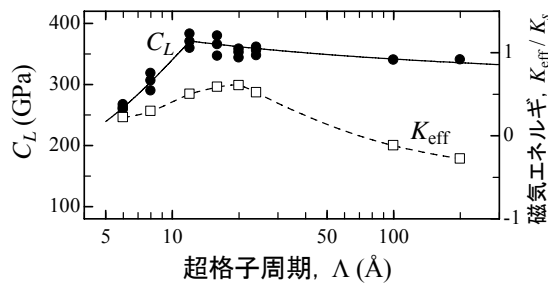


図3 Co/Pt超格子薄膜の磁性と弾性の相関. K_{eff} は面直磁気異方性の指標となる値であり, 形状磁気異方性エネルギーと呼ばれる値 K_s により正規化した.

ため, 弾性定数は $C_{<111>}$ と C_{iso} の間の値をとることが予測される. さらに, 薄膜においては結晶粒間の不完全結合や非晶質部が存在するために, 弾性定数はさらに低下することが考えられる. しかし, 膜厚が20 nmを下回ると弾性定数は急激に増加し, バルク値を大きく上回ることが判明した. 膜厚が10 nmを切ると, 考える最大値である $C_{<111>}$ よりも10%近い増加である. この原因は完全には解明されていないが, 膜厚が薄いことにより表面原子層の占める割合が増加し, 表面近傍の異常弾性が有意に観測された可能性が高い.

(2)Co/Pt 超格子の磁性と弾性

図3はCo層とPt層を交互に積層させた人口超格子の弾性定数と面直磁気エネルギーとの関係を示している. 横軸の Λ は一对のCo-Pt層の厚さであり, 超格子周期と呼ばれる. Co層厚さを4 Åに固定し, Pt層厚さを増加することにより \square 値を変化させた. 弾性定数はパルスエコー法で測定した.

この人口超格子は面直磁気異方性と呼ばれる性質を示し, 薄膜の膜厚方向に磁化容易軸が向くことができ, 高密度磁気記録媒体や磁気ヘッドへの応用が期待されている. K_{eff} は面直磁気異方性の指標となる磁気エネルギーであり, この値が正に大きいほど面直磁気異方性が強く, 魅力的な材料となる. 結果より, 弾性定数と磁気異方性に強い相関があることが判明した. Λ が20 Åを下回ると, 弾性定数と磁気異方性ともに急激に減少する. Co層とPt層における界面欠陥が原因であり, これによりCo層の弾性ひずみが緩和され磁気異方性を低下させたと考えられる.

(3)ナノ結晶ダイヤモンド薄膜

CVDダイヤモンド薄膜は, 高強度, 高弾性, 高硬度という魅力的な機械的性質を示すが, 表面粗さが大きいため, デバイスとしての使用が制限されてきた. しかし, 気相合成時に微量の N_2 ガスを添加することにより, 結晶粒のサイズをナノメートルオーダーに留めることができることが明らかとなり, これに

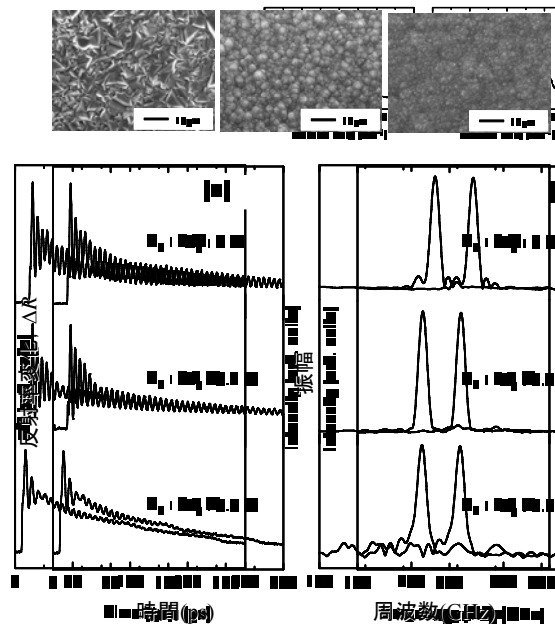


図4 CVDナノ結晶ダイヤモンド薄膜の組織(上図), ブリルアン振動測定結果(左下), および, FFTスペクトル(右下). N_2 量の増加とともにブリルアン振動の周波数が減少しており, 弾性定数が低下することが分かる.

より表面粗さが著しく改善され, ダイヤモンド薄膜のデバイスとしての用途が広がった. これをナノ結晶ダイヤモンド薄膜と呼ぶ. ナノ結晶ダイヤモンド薄膜においては, sp^3 結合だけでなく sp^2 結合も含むため, その機械的性質が純粋なダイヤモンドと異なることが予測された.

そこでブリルアン振動法を用いてナノ結晶ダイヤモンド薄膜の弾性定数を測定した. 図4はその結果を示す. N_2 ガスの添加量を増加するほど, ブリルアン振動の周波数が減少し, 弾性定数が低下することが明らかとなった. 詳細な検討により, ダイヤモンド結晶の結晶粒界に, 薄いグラファイト系の相が存在し, これにより, 弾性定数が低下することが示唆された.

(4)超格子の界面弾性

音響フォノン共鳴法は薄膜が薄い時に, 発生した超音波のうち, 波長の整数倍が膜厚の2倍と等しい場合, 薄膜は共振状態となり, 振動が検出される. この周波数を測定することにより, 弾性定数を決定する手法である. 音響フォノン共鳴法は定常振動を測定しているため, 応力が常に大きくなる場所が存在する. 本研究ではその箇所に薄い層を挿入した多層膜を作成することにより, 1次と2次モードのどちらかのモードのみで薄い層の弾性定数の寄与が大きくなることを利用して, 界面弾性を定量的に評価する手法を新たに考案した. 最も重要な利点は, 薄膜内部に

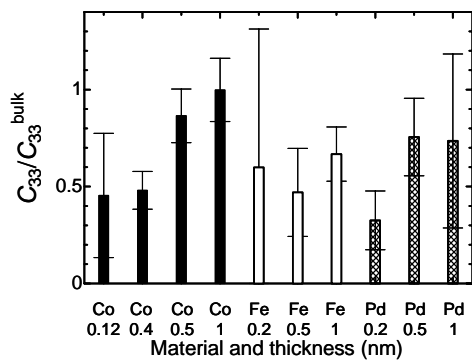


図5 中間層の種類と膜厚と弾性定数のバ
ルク値からの変化率の関係。

点在する欠陥の影響や基板/薄膜界面の影響は周波数比を用いることで相殺され、界面弾性だけを抽出できることである。試料としてPt/中間層/Pt/中間層/Ptの5層薄膜を作成し、両端のPt層の厚さは中央のPt層の厚さの2分の1とした。多層膜全体の膜厚を28 nmとし、中間層としてCo, Fe, Pdを0.2~1 nmの厚さで各層の間に挿入した(Fig. 2)。共鳴周波数比を測定し、数値計算を用いて、中間層の弾性定数がバルク値からどの程度変化しているかを計算した。

図5は各々の物質が界面を成すとき、その弾性定数がバルク値に対してどの程度変化しているかを示した図である。膜厚が薄いほど中間層の弾性定数が低下する傾向が見られ、バルク値の半分程度の値となるものもあった。これは薄いほどひずみの影響や界面に存在する欠陥の影響が大きくなることを示している。このように、ナノ薄膜の界面弾性を初めて定量的に評価することに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件, 全て査読有です)

①H. Ogi, T. Shagawa, N. Nakamura, M. Hirao, H. Odaka, N. Kihara, “Elastic-Constant Measurement in Oxide and Semiconductor Thin Films by Brillouin Oscillations Excited by Picosecond Ultrasound”, Japanese Journal of Applied Physics, in press.

②H. Tanei, K. Tanigaki, K. Kusakabe, H. Ogi, N. Nakamura, M. Hirao, “Stacking-Fault Structure Explains Unusual Elasticity of Nanocrystalline Diamonds”, Applied Physics Letters, 94, 041914 (2009).

③舍川知広, 荻博次, 中村暢伴, 平尾雅彦,

小高秀文, 木原直人, “ブリルアン振動を用いた酸化物薄膜の弾性定数測定と組織評価”, 日本機械学会論文集 A編, 75, pp. 72-78 (2009).

④H. Ogi, T. Shagawa, N. Nakamura, M. Hirao, H. Odaka, N. Kihara, “Brillouin oscillations in sputtered vitreous SiO₂ thin films”, Physical Review B, 75, 134204 (2008).

⑤N. Nakamura, A. Uranishi, T. Shagawa, H. Ogi, M. Hirao, and M. Nishiyama, “Laser-Induced Coherent Acoustic Phonons for Measuring Elastic Constants of Ultra-Thin Films”, J. Sol. Mech. Mater. Eng., 2, pp. 1420-1426 (2008).

⑥N. Nakamura, H. Ogi, and M. Hirao, “Stable Elasticity of Epitaxial Cu Thin Films on Si”, Physical Review B, 77, 245416 (2008).

⑦N. Nakamura, H. Ogi, T. Shagawa, and M. Hirao, “Recovery of Elastic Constant of Ultrathin Cu Films by Low Temperature Annealing”, Applied Physics Letters, 92, 141901 (2008).

⑧H. Tanei, N. Nakamura, H. Ogi, M. Hirao, R. Ikeda, “Unusual elastic behavior of nanocrystalline diamond thin films”, Physical Review Letters, 100, 016804 (2008).

⑨H. Ogi, M. Fujii, N. Nakamura, T. Yasui, and M. Hirao, “Stiffened ultrathin Pt films confirmed by acoustic-phonon resonances”, Physical Review Letters, 98, 195503 (2007).

⑩N. Nakamura, H. Ogi, T. Yasui, M. Fujii, and M. Hirao, “Mechanism of Elastic Softening Behavior in Superlattice”, Physical Review Letters, 99, 035502 (2007).

⑪H. Ogi, M. Fujii, N. Nakamura, T. Shagawa, and M. Hirao, “Resonance acoustic-phonon spectroscopy for studying elasticity of ultrathin films”, Applied Physics Letters, 90, 191906 (2007).

[学会発表] (計 20 件)

①荻博次, “ナノ構造物の共振計測と物性評価およびセンシングへの応用”, 日本材料学会 第 42 回マイクロマテリアル部門委員会講演会, 熊本大学インキュベーションラボラトリー, 2008 年 12 月 12

日.

② 荻博次, “極短パルス光によるナノ構造物の共振計測と非破壊評価”, 日本非破壊検査協会 第2回レーザー超音波および先進非接触計測技術研究会, 東北大学青葉記念会館, 2008年11月14日.

③ 舎川知広, 荻博次, 中村暢伴, 平尾雅彦, “Elastic constant and microstructure of oxide thin films studied by picosecond laser ultrasounds”, 第29回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 仙台市シルバーセンター, 2008年11月11~13日.

④ 多根井寛志, 中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “ナノ結晶ダイヤモンド薄膜の異方性弾性定数と内部組織: 超音波計測と第一原理計算”, 第69回応用物理学学会学術講演会, 中部大学, 2008年9月2~5日.

⑤ 舎川知広, 荻博次, 中村暢伴, 平尾雅彦, “ブリルアン振動を用いた酸化物薄膜のサブテラヘルツ帯の音響特性評価”, 日本機械学会 2008年度 年次大会, 横浜国立大学, 2008年8月3~7日.

⑥ H. Tanei, N. Nakamura, H. Ogi, M. Hirao, “Elastic Constants and sp^2 -Bonded Region of Nanocrystalline Diamond Thin Films”, 35th Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois, USA, 2008年7月20~25日.

⑦ H. Ogi, T. Shagawa, N. Nakamura,

and M. Hirao, “Elastic Constants and Microstructure of SiO_2 thin Films Studied by Brillouin Oscillations”, 1st International Symposium on Laser Ultrasonics: Science, Technology and Applications, Ecole de technologie superieure (ETS), Montreal, Canada, 2008年7月16~18日.

⑧ H. Tanei, N. Nakamura, H. Ogi, and M. Hirao, “Anomalous Phonon-Vibration Frequencies in Metallic Ultrathin Films Studied by Resonant Acoustic-Phonon Spectroscopy and Ab-initio calculations”, 1st International Symposium on Laser Ultrasonics: Science, Technology and Applications, Ecole de technologie superieure (ETS), Montreal, Canada, 2008年7月16~18日.

⑨ 多根井寛志, 中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “ナノ結晶ダイヤモンド薄膜における sp^2 結合領域と異方性弾性定数との関係”, 2008年春季 第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2008年3月27~30日.

⑩ 多根井寛志, 中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “金属ナノ薄膜の異常弾性に関する研究: 第一原理計算とレーザー音響フォノン共鳴計測”, 2008年春季 第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2008年3月27~30日.

⑪ N. Nakamura, H. Ogi, and M. Hirao, “Elastic Constants of Strained Cu Thin Films Studied by Acoustic-Phonon Resonance Spectroscopy”, 2008年MRS Spring Meeting,

Moscone West and San Francisco Marriott,
2008年3月24日～28日.

⑫中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “ナノ薄膜の弾性特性に関する研究 ～超音波を利用した弾性定数計測法の開発～”, 第39回マイクロマテリアル部門委員会, 神戸大学, 2008年1月29日.

⑬中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “異常に大きな弾性ひずみを受ける薄膜内の超音波特性”, 日本非破壊検査協会「非線形現象を利用した非破壊検査・材料評価研究会」第6回研究会, 京大会館, 2007年12月19～20日.

⑭荻博次, “サブテラヘルツ音響フォノン共鳴スペクトロスコーピーによるナノ薄膜の弾性定数測定と健全性評価”, 第51回日本学術会議材料工学連合講演会, 京大会館, 2007年11月27～29日.

⑮荻博次, “先端共振法と圧電体: 材料定数測定とヤング率顕微鏡”, 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 2007年9月12～14日.

⑯中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “レーザー励振音響フォノン共鳴法の開発と銅ナノ薄膜の弾性定数測定”, 日本機械学会 2007年度年次大会, 関西大学 千里山キャンパス, 2007年9月9日～12日.

⑰舎川知広, 荻博次, 中村暢伴, 平尾雅彦, “ピコ秒レーザー超音波法によるナノ薄膜の弾性定数測定と健全性評価”, 日本機械学会 2007年度年次大会, 関西大学 千里山キャンパス, 2007年9月9日～12日.

⑱中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “Co/Pt超格子の異常弾性軟化現象とひずみエネルギー

の関係に関する研究”, 2007年秋季 第68回応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学, 2007年9月4日～8日.

⑲N. Nakamura, H. Ogi, H. Waki, and M. Hirao, “Elastic constants and micro defects of yttria-stabilized zirconia thin films studied by resonant ultrasound spectroscopy and micromechanics modeling”, International Congress on Ultrasonics, ウィーン工科大学, 2007年4月9日～12日.

⑳N. Tanei, H. Ogi, N. Nakamura, M. Hirao, “Elastic constants and microstructure of nano-crystalline CVD diamond thin films”, International Congress on Ultrasonics, ウィーン工科大学, 2007年4月9日～12日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荻 博次 (OGI HIROTSUGU)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 90252626

(2) 研究分担者

平尾 雅彦 (HIRAO MASAHIKO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 80112027

中村 暢伴 (NAKAMURA NOBUTOMO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 50452404

草部 浩一 (KUSAKABE KOUICHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 10262164

垂水 竜一 (TARUMI RYUICHI)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 30362643

(3) 連携研究者

小野 輝男 (ONO TERUO)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 90296749