

平成21年 5月12日現在

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18686004

研究課題名（和文） 局所的なスピン整列状態の操作—ナノスピクラフトの試み

研究課題名（英文） Manipulation of local spin ordering - challenging nano-spin craft

研究代表者

細井 浩貴（HOSOI HIROTAKA）

北海道大学・大学院情報科学研究科・特任助教

研究者番号：00396334

研究成果の概要：スピン・電荷整列状態の制御に使用するマグネタイト表面の作製・評価を行った。その結果、清浄かつ平坦な表面作製条件を確立し、走査型トンネル顕微鏡、ならびに、非接触原子間力顕微鏡を用いた原子分解能観察に成功した。非接触原子間力顕微鏡による原子像観察は世界に先駆けた結果である。また、整列相の制御に必要な強磁場対応の極低温超高真空走査型プローブ顕微鏡の開発を行い、Si表面の原子分解能観察に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	15,100,000	4,530,000	19,630,000
2007年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	23,400,000	7,020,000	30,420,000

研究分野：電子材料物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡、ナノ磁性、表面磁性、スピン操作

## 1. 研究開始当初の背景

(1)ペロブスカイト型Mn酸化物を代表とする強相関電子系遷移金属酸化物では、相反する性質を示す2つの電子相が競合し、温度変化により電子相の変化が誘起される。この電荷整列相転移と呼ばれる強磁性金属相(高温相)から反強磁性絶縁相(低温相)への変化は、格子歪み(ヤーン-テラー歪み)によって、伝導電子の規則的な配列( $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ が共存)が誘起されることに起因する。同様の現象は、混合原子価系物質であるマグネタイト( $Fe_3O_4$ )では、格子定数の不連続な変化を伴うフェルベイ転移と呼ばれ、120K以下で、 $2Fe^{2.5+} \rightarrow Fe^{3+}$

$+Fe^{2+}$ と変化することが知られている。一般的には、電荷整列現象の安定性は結晶構造の歪みに依存するため、表面ではバルクと異なる性質を示すことが予想される。実際に、 $Fe_3O_4(001)$ 再構成表面では、電荷整列相が室温でも存在する可能性がこれまでに指摘されており、表面での電子相のバランスが絶妙な状態であり、整列相の制御の研究に最適な表面だと考えられる。そこで、 $Fe_3O_4(001)$ を代表とする混合原子価系物質の表面を積極的に活用することで、表面上で発現する電荷(スピン)整列相を制御できないかと考え、本研究提案を行った。

(2)表面上での電荷(スピン)を制御する手法として、表面上へ微量の異種原子の蒸着やフラッシングなどにより、局所的な格子歪みや組成変化を導入すれば、実現できると考えられるが、本提案では、走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた原子操作による制御を試みる。原子操作を実現できれば、ターゲットとする位置に、原子を導入・置換することが可能となる。ただし、酸素欠陥の導入や測定温度の低下により、試料の導電性が低下することが予測されるために、トンネル電流を必要としない非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)技術に基づく原子操作技術を開発する。

(3)原子分解能を持つ顕微鏡として、SPMがよく知られている。なかでも、近年、測定手法の確立したスピン偏極走査型トンネル顕微鏡(SP-STM)を活用した研究では、金属薄膜表面の反強磁性的スピン配列の原子分解の観察、磁壁のナノスケール測定に成功している。しかし、測定対象は導電性試料表面に限られている。最近、絶縁性試料表面にも適用できるNC-AFM技術を応用した交換相互作用力顕微鏡が開発され、NiO(001)表面の反強磁性的スピン配列の観察に成功している。そこで、本提案では、交換相互作用力顕微鏡の測定手法を確立し、スピン依存相互作用力を抽出できる磁化変調型交換相互作用力顕微鏡を開発する。また、開発する顕微鏡には、SP-STMの他に、NC-AFMや走査型ケルビンプローブ顕微鏡(SKPM)機能をも搭載し、金属原子(STM)・酸素原子(NC-AFM)の配列とそれらのスピン状態(SP-STM, 交換相互作用力顕微鏡)に加え、帯電状態(SKPM)の原子分解能測定を実現する。

## 2. 研究の目的

本研究は、競合する電子相のバランスが固体とは異なる表面上において発現する電荷・スピン秩序に着目し、その整列状態を原子分解能で観察することが可能な走査プローブ顕微鏡を開発することを目的とする。さらに、混合原子価系遷移金属酸化物表面を主たる研究対象とし、電荷・スピン整列状態の制御にも取り組む。開発する顕微鏡は、絶縁性の高い酸化物表面にも適用できるよう非接触原子間力顕微鏡技術を基盤とし、スピン分解能をも付与した多機能型走査プローブ顕微鏡とする。これにより、スピン偏極走査型トンネル顕微鏡では測定が困難な表面の原子分解能測定を実現する。また、プローブ顕微鏡を利用した局所的な組成変化・原子置換によって発現する表面に固有な新しい電荷・スピン整列相の制御を試みる。

## 3. 研究の方法

(1)表面電荷(スピン)状態の複合評価システムの構築

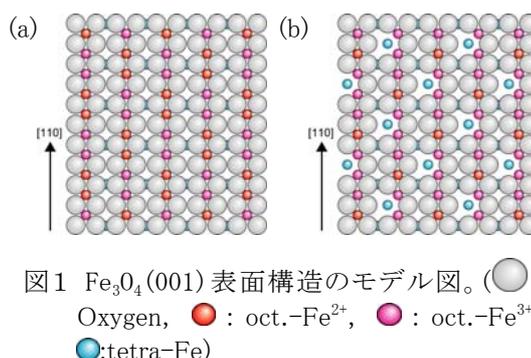
①混合原子価系遷移金属酸化物表面の酸素原子は、フェルミ準位近傍に状態密度を持たず、STMでは観察することができないため、STM単体では、表面構造を決定することができない。そこで、スピン(電荷)整列状態を左右する酸素原子を観察できるNC-AFM測定を行う。また、NC-AFM測定と同時に、原子分解能でサイト上の荷電状態を測定できるSKPM測定も行う。さらに、SP-STMや交換相互作用力顕微鏡測定を実現することで、スピン分解能を付与し、構造・電荷・スピン整列状態を総合的に評価できる多機能走査プローブ顕微鏡システムを構築する。

②混合原子価系をはじめとする遷移金属酸化物表面を高精度に測定するためには、極低温環境での測定が望ましい。また、SPMを活用した原子操作を実現するためには、熱励起による原子の移動を抑制するためにも、極低温環境が必要となる。そこで、上述の多機能型SPMに対応できるような、極低温超高真空SPM(LT-UHV-SPM)の開発を行う。また、開発するSPMは強磁場環境での測定を可能とすることで、遷移金属酸化物表面の原子分解能観察に最適な顕微鏡となる。また、探針磁化を変調し、探針・試料間相互作用力の変調成分を検出することで、スピン依存相互作用を抽出測定できる磁化変調型交換相互作用力顕微鏡の開発を行う。

### (2) 遷移金属酸化物表面の作製と評価

$\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が同一表面内に存在する  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  を対象として研究を行う。試料は、 $\text{MgO}(001)$  を基板として、酸素雰囲気中で Fe を蒸着した後に、アニールすることで作製する。また、アニール中の雰囲気を変えることで、化学量論的組成を持つ構造(図1(a))と酸素欠陥が導入された構造(図1(b))を持つ表面を可逆的に作製することができる。本研究では、STMでFe原子を、NC-AFMで酸素の観察を行い、未だ確定されていない表面の酸素配列を決定する。同時に電荷・スピン状態の測定も行い、スピン・電荷整列状態の酸素欠陥依存性を明らかにする。また、ステップ周辺やテラスの大きさに着目した測定も行い、スピン操作に必要な構造と整列状態に関する知見を得る。

### (3) 混合原子価を利用したナノスピン制御



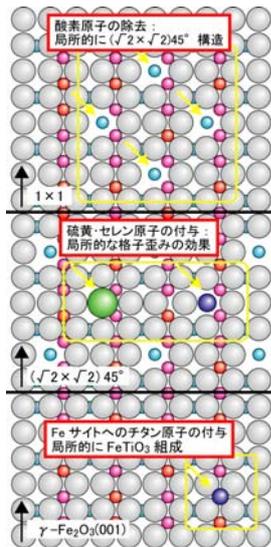


図3 電荷・スピン整列相制御の概念図。

表面上へ微量の異種原子の蒸着やフラッシング、SPM を用いた原子操作などにより、局所的に格子歪みを導入することで、スピン・電荷整列状態を変化させる。例えば、図3のように  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)-1\times 1$  表面上において、酸素原子を取り除き、その周辺部の遷移金属原子のスピン・電荷状態を制御する。また、酸素原子の除去後、価数・イオン半径の異なる硫黄やセレン原子を付与した場合の整列状態の観察を行う。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)-(\sqrt{2}\times\sqrt{2})-R45^\circ$  表面を、超高真空中でアニールすると、ヘマタイト ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ ) となることが知られている。この表面上で、Fe サイトへ Ti 原子を組み込み、局所的に  $\text{FeTiO}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3$  よりもネール温度が高い反強磁性体) を形成し、その周辺のスピン・電荷整列の変化を測定する。また、酸素欠陥の導入や測定温度の低下により、試料の導電性が低くなることが予測されるために、トンネル電流を必要としない NC-AFM 技術に基づく原子操作技術の開発を試みる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 遷移金属酸化物表面の原子分解能観察

###### ① 清浄・表面の作製および STM 観察

SPM 観察により原子分解能を達成するためには、表面の清浄性に加えて、原子レベルでの平坦性が要求される。なかでも、遷移金属酸化物の観察では、表面の平坦性を維持した状態で、薄膜を作製するのが難しい。本研究では、SPM 観察に適した表面の作製条件を確立するために、これまでに多くの測定例が報告されている STM を用いた実験を行った。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜は、へき開した  $\text{MgO}(001)$  表面を酸素雰囲気中でアニールした後、少量の酸素を導入した超高真空中にて Fe を蒸着することで作製した。この薄膜の組成は、化学量論的に良好なことを確認している。さらに、再度、

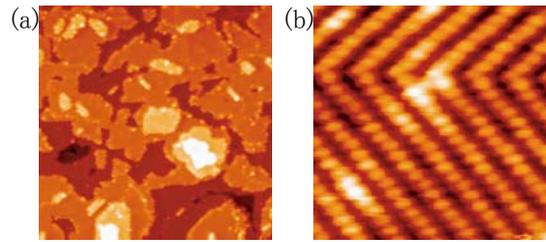


図4  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  薄膜表面のSTM像。(a)  $50\text{nm}\times 50\text{nm}$ 、(b)  $5\text{nm}\times 5\text{nm}$ 。

酸素アニールすることで、図4(a)のような原子オーダーで平坦な表面を作製できることがわかった。図4(a)で観察されたSTM像から、ステップ間の高さが、A-AあるいはB-B面間の倍数に等しいことから、作製した薄膜表面は、A, B 両面が混在するのではなく、どちらか一方のみが存在していることがわかった。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  表面の原子分解能像(図4(b))から、原子凹凸の間隔が  $0.3\text{nm}$  であることがわかった。フェルミ準位近傍に酸素原子が準位を持たないため、STM像で観察されている原子凹凸が Fe 原子に対応すると考えられることやトンネル分光スペクトルの結果などから、測定した  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  表面が B 終端表面であることがわかった。また、酸素欠陥周辺部やステップ近傍において、電荷整列相が測定される場合もあることがわかった。

###### ② NC-AFM を用いた原子分解観察

STM 測定から導き出した清浄かつ平坦な  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  表面の作製条件に基づいて試料作製を行い、NC-AFM 観察を行った。その結果、原子分解能観察に成功した(図5)。これまでに NC-AFM による  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  の原子分解能観察例は報告されておらず、世界初となる結果である。図5(a)では、(100)方向に  $0.9\text{nm}$ 、(010)方向に約  $0.86\text{nm}$  の周期性を持つ輝点が観察された。それぞれの輝点の隣には、暗いスポットが存在する。また、破線部に注目すると、左下部と、その他の部分では欠陥を介して、位相にずれが生じており、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  で見られる反位相境界が観察されている。この事実、像で見られる輝点が原子サイトに対応し、真の原子分解能を達成していることが確認できる。また、図5(b)のように、(110)と(1-10)方向を2辺とする正方形のコントラストを持つ構造が観察される場合があることがわかった。

観察された両方の構造も、およそ  $0.8\text{nm}$  の周期構造を持っており、ドリフトの影響を考慮すると、これは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  再構成表面のユニットセルの大きさ ( $0.84\text{nm}\times 0.84\text{nm}$ ) に相当する。測定された像が単純に試料の凹凸を表すと仮定すると、Fe イオンの半数が脱離した A 面と考えることができる。一方、B 面終端として考えた場合には、表面の電荷のバランスに偏りがある場合に静電気力の寄与か

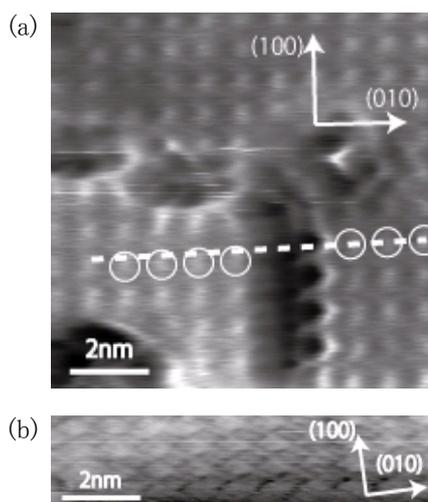


図5 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) 薄膜表面のNC-AFM像。

らこのような像が観察される可能性がある。通常、B面のFeイオンは電子のホッピングにより、電荷が平均化された2.5個のイオンとして存在するが、欠陥や逆位相境界付近では電荷整列現象が起こり、2個と3個のダイマーを形成する例もあり、この場合、整列した電荷の周期はNC-AFM像の周期と等しい。このように、得られた原子像の対称性はSTM像とは大きく異なり、単純に酸素原子の配列をイメージしていないことがわかった。その後、Pintoらの理論計算グループと議論を進め、STM像から提案されていた表面構造モデルが異なっている可能性があること、NC-AFM像が単純に表面構造を示すものではなく、電荷(スピン)配列も反映している可能性があることが明らかとなり、NC-AFMとSTM像との詳細な比較を行い、理論計算との対応も考慮しながら表面構造を決定する必要があることがわかった。

## (2) 強磁場対応局低音超高真空走査プローブ顕微鏡の開発

図7に開発したLT-UHV-SPMシステムを示す。本装置では、NC-AFM測定には、定量性の高い光干渉方式によりカンチレバーの変位を測定している。また、強磁性体探針の使用で、SP-STMや磁交換相互作用力顕微鏡測定も可能な構成となっている。また、本システムは、室温と低温の2つのステージ間を搬送機構によって顕微鏡本体が移動する構成となっており、各ステージでの測定が可能となっている。低温ステージでの冷却温度は10K程度であり、試料垂直方向へ最大印加磁場は8Tである。また、勾配磁場の印加も可能な構成となっている。

### ①UHVシステム

UHVシステムは、試料交換室、試料準備室、測定室の3槽で構成されている。測定室は、室温ステージとは可変温度インサート(VTI)としてクライオスタット内部へと挿入され

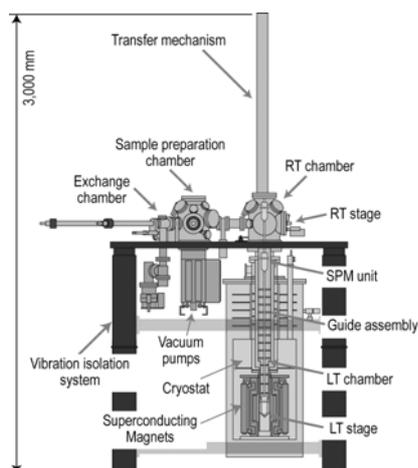


図7 (a)LT-UHV-SPMシステムの模式図

た低温ステージで構成している。SPMは、VTI内部に設置された挿入補助機構に沿って搬送される。この機構は、搬送の補助だけではなく、熱シンクや導線や光ファイバの支持機構にもなっており、導線を熱アンカリング用のポストに巻き付ける構造となっている。さらに、挿入補助機構を熱伝導の低いステンレス製とし、室温部から低温ステージ間に、多数の微小なばねの付いた9箇所の熱アンカー部を設けることで、熱流入を抑制している。

### ②マグネット・低温システム

超伝導磁石を装備したクライオスタットは、特注品であり、温度可変インサート(VTI)と低温ステージのある超高真空槽を内蔵できる構造となっている。クライオスタットとVTIとの間は二重壁となっており、寒剤の沸騰で生じるバブリングによる振動を軽減できる。また、SPM実験に必要な $10^{-8}$ Pa以下の真空圧を達成するために、クライオスタット内部に設置された超高真空槽をベークする必要があるため、真空槽の外周部にヒータを装備している。そのため、ベークする際には、超伝導磁石へのダメージを避けるために、液体窒素をクライオスタットへ充填した状態でベークを行う必要がある。

超伝導磁石は、垂直方向に8Tに磁場を印加できるソレノイドコイルと0.12T/mの勾配磁場を発生できるグラディエントコイルで構成されている。両コイルとも液体He充填時の使用を前提としている。勾配磁場を発生できるグラディエントコイルを装備しているのは、本装置の特徴のひとつであり、勾配磁場により、強磁性体探針の感度の較正が可能となり、磁気力顕微鏡(MFM)の定量測定を実現することができる。また、ソレノイドコイルとグラディエントコイルを同時に使用することで、磁気共鳴力顕微鏡(MRFM)測定や磁化変調型交換相互作用力顕微鏡測定などの動的な測定を行うことができる装置構成となっている。

### ③室温・低温ステージ

SPM 測定の際は、SPM ユニットの各ステージへと挿入し、測定酢システムと電気的・光学的に接続する。図 8 に示すように両ステージとも無酸素銅製の円筒形の構造をしているが、室温ステージには、試料・探針交換用の窓が前部に開いている。ステージには、17 の電気的コネクタと光ファイバコネクタが装備されている(図 8)。光ファイバコネクタは、ベークが可能で UHV 環境でも使用できる特別設計となっている。光干渉によりカンチレバーの変位を測定する場合には、このファイバコネクタ間の接続状態が非常に重要となり、検出信号の信号対雑音比に大きな影響を与える。開発した装置では、ファイバコネクタにセラミック製の割スリーブを装備することで、接続時にコア間の位置精度が確保される構造とした。また、顕微鏡本体側のファイバコネクタに、スプリングワッシャを装備し、適切な接触圧を確保することで、光干渉信号の検出を可能としている。

### ④顕微鏡ユニット

X, Y モジュール：超高真空・低温・磁場中で稼動する移動機構(attocube 社製)が搭載可能となっている。また、チューブ型 PZT スキャナは、室温時に  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  の走査が可能であり、圧電定数が 1/10 程度になる液体 He 温度でも、磁区観察などに対応できる。

Z モジュール：慣性駆動機構(attocube 社製)により、試料表面とプローブとを接近させる。印加するパルスの電圧や周波数の最適化により、再現性の高いアプローチを実現した。  
光学モジュール：光干渉方式では、ファイ

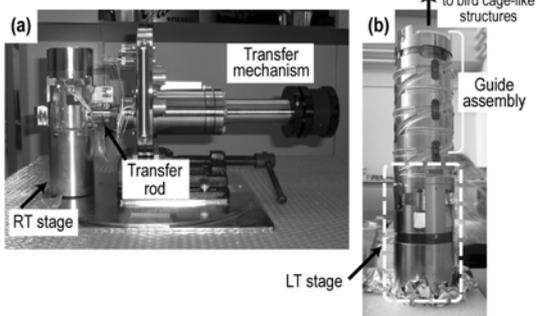


図 7 (a)室温ステージと(b)低温ステージ

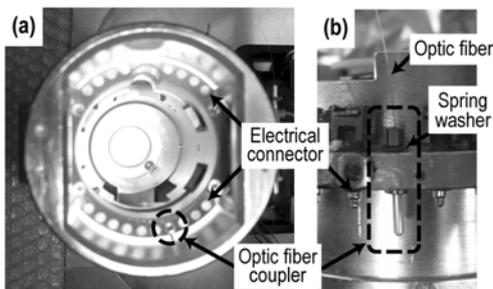


図 8 (a)ステージのコネクタと(b)顕微鏡本体に設置された光ファイバコネクタ

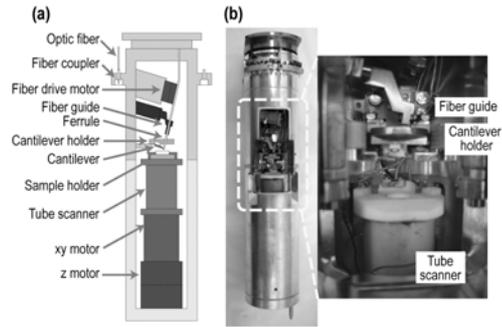


図 9 (a)ステージのコネクタと(b)顕微鏡本体の光ファイバコネクタ

バ端面とカンチレバー背面を十分に接近させる必要があるため、慣性駆動機構によりファイバを移動可能とした。最小移動ステップは数十 nm であり、十分に光干渉条件を最適化できる。

カンチレバーホルダ：光干渉の信号強度は、カンチレバーとファイバ端面との水平方向の位置にも依存する。アライメントチップ(nanoworld 社製)を使用してカンチレバーを固定することで、この精度を確保した。また、ホルダ上部にフェルールを用いたファイバガイドを搭載することで、円滑なファイバ移動を実現した。

ステージとの接続：移動機構・スキャナ・トンネル電流検出用の電極を顕微鏡本体に配置し、各測定ステージと接続する。また、同様に装備された光ファイバコネクタにより、光接続も同時に実現される。このコネクタは、FC コネクタをベースとし、超高真空中で使用できるように新規に開発したものである。

### ④SPM 測定(性能評価)

開発した SPM の性能確認のために、Si (111)- $7 \times 7$  再構成表面を用いた STM 測定を行った。STM 測定による原子分解能観察は比較的容易であり、顕微鏡本体の剛性やシステムの機械的特性など、開発した装置のポテンシャルを評価できるためである。

開発した SPM 測定の結果を図 10 に示す。室温ステージ(図 10(a))、および低温ステージ(図 10(b), (c))の両ステージで、原子分解能測定に成功した。特に、測定温度 85K(図 10(b))では、寒剤として液体窒素を使用しており、液体 He 使用時よりも寒剤の蒸発に伴うバブリングが激しい環境においても、原子分解能を達成している。これは、低温ステージが高い性能を持つことを示している。また、液体 He を充填した状態における磁場印加(8T)測定においても、S/N 比が低下しないことを確認している。

### NC-AFM 測定

これまでに、超高真空中や低温(80K, 8K)環境、磁場印加(8T)時の光干渉信号の検出に成功し(図 11)、カンチレバーの共振周波数測定や自励発振などの基本動作の確認を終えた。現

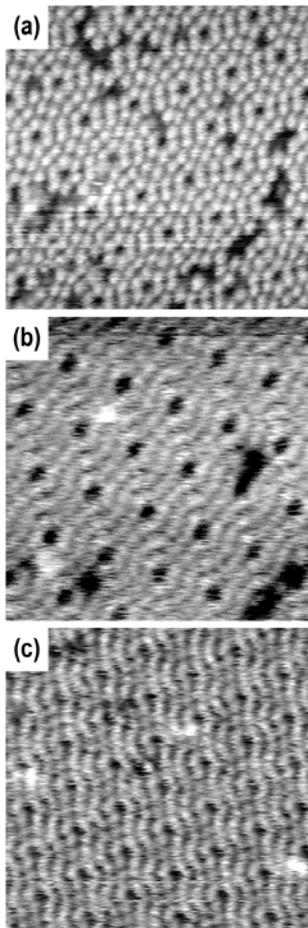


図 10 Si(111)-7x7 表面の STM 像。(a)室温 (室温ステージ)、(b)85K、(c)8K(低温ステージ)。

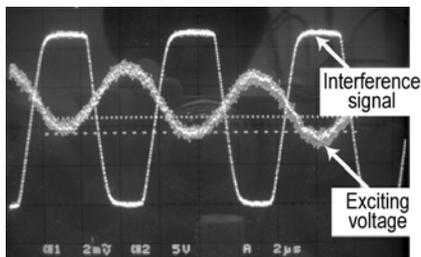


図 11 光干渉信号と加振電圧。

在、Si 表面の観察を行っている。装置性能は STM 測定で既に確認しており、NC-AFM でも原子分解能を達成できると確信している

#### 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 1 件)

- ① H. Hosoi, N. Nakamura, Y. Yamada, K. Sueoka, and K. Mukasa, “Surface potential imaging of CNT-FET devices by scanning Kelvin probe microscopy”, Journal of Physics conference series, 100, 052085(4pp), 2008, 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① H. Hosoi and K. Sueoka, “A low temperature ultrahigh vacuum scanning probe microscope”, The 2nd international symposium on Global COE program of center for next-generation information technology based on knowledge discovery and knowledge federation, 2009 年 1 月 20 日, 北海道札幌市.
- ② T. Mizuno, H. Hosoi, A. Subagy and K. Sueoka, “Atomic scale imaging on  $Fe_3O_4(001)$  surface studied by Non-contact Atomic Force Microscopy”, 11th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM 2008), 2008 年 9 月 16 日, Madrid (Spain).
- ③ T. Mizuno, H. Hosoi, A. Subagy, K. Yamamoto and K. Sueoka, “Noncontact-atomic Force Microscopy Study of  $Fe_3O_4$  Surface”, International Conference on Nanoscale + Technology 2008 (ICN+T 2008), 2008 年 7 月 20 日, Denver (USA).

[図書] (計 1 件)

- ① H. Hosoi, K. Sueoka, and K. Mukasa, Springer-Verlag, “Applications to Insulators”, Springer Handbook of Nanotechnology 2nd edition, edited by B. Bhushan. Part C, section 24.3, 397-403, 2006.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

細井 浩貴 (HOSOI HIROTAKA)

北海道大学・大学院情報科学研究科・特任助教

研究者番号：00396334

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし