

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540314

研究課題名(和文) 極限環境原子間力顕微鏡による磁性原子膜の物性研究

研究課題名(英文) Investigation of physical properties of magnetic thin film with atomic force microscopy in extreme field

研究代表者

内藤 賀公 (NAITOH YOSHITAKA)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：90362665

研究成果の概要(和文):

固体表面に発現する特異な磁性や電荷秩序や弾性状態を原子スケールで明らかにすることを目的として、原子間力顕微鏡の高感度化を行った。まず、原子スケールで表面弾性情報を取得する技術を考案し、多周波数周波数変調原子間力顕微鏡法を開発した。この手法により、固体表面の歪分布や表面原子の結合の硬さ情報を取得できるようになった。また、磁気交換相互作用を分離測定する方法を考案し、磁性情報を取得可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文):

I developed several measuring techniques of noncontact atomic force microscopy for investigating physical properties at the atomic scale such as magnetism, electron charge and elastic distribution on a surface. First, I invented the multifrequency frequency modulation atomic force microscopy (MF-FM-AFM) and performed its observation on semiconductor surfaces at room temperature. The elasticity information of the surfaces was successfully obtained at the atomic scale. Therefore I demonstrated the MF-FM-AFM is expected to be useful for the investigation of the surface elasticity at the atomic scale. In addition, I found and verified the novel method of extracting the magnetic exchange interaction on a surface from the total interaction working between AFM tip and the surface using micro wave.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：表面物理科学

科研費の分科・細目：物性I・物理学

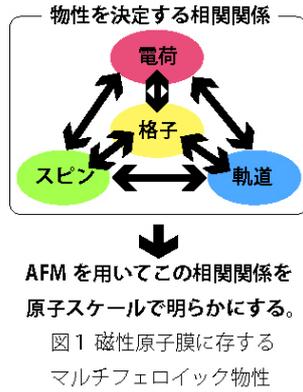
キーワード：原子間力顕微鏡、表面弾性、磁性、

## 1. 研究開始当初の背景

昨今のエレクトロニクスの技術開発において、ナノ空間領域で電子のスピン、電荷、軌道の自由度を制御することが必要となってきた。殊に固体表面や界面では、対称

性の低下により表面における磁気モーメントが増大し、スピン秩序に特異な性質を持つようになる。また、絶縁体表面に原子や分子が吸着すると、化学的に弱く結合し、電荷が局在しやすく大きな双極子モーメントを発生したりする。したがって、絶縁体表面上に

配列させた磁性原子膜はバルクにはないユニークな性質が発現することが期待される。また、外場の変化により表面弾性状態が変化すると磁気秩序や電荷秩序も容易に影響を受け、それらが相関をもって変化する電気磁気効果も期待される(図1)。



しかし、こういった絶縁体基板上的興味深い現象を明らかにするための有力な実験的研究手段、つまり、原子スケールで電荷、磁気特性を計測する技術は未開拓であった。スピン偏極走査トンネル顕微鏡法や非弾性トンネル分光法は固体表面構造や磁性特性をサブナノスケールで観測できる有力な手法であるが、基板や試料が伝導体である必要がある。

一方、プローブ探針と表面との力学的相互作用力を検出する非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)(図2)は、伝導体・絶縁体を問わずにその表面を観測できる。また、固体表面の原子構造の画像化だけでなく、表面原子の微細な変位をとらえることも可能となってきた。つまり、NC-AFMがサブ原子スケールで固体表面を精確に観測できることを示唆する。また、探針 - 試料間に働く相互作用力から静電気力相互作用や交換力相互作用を抽出することが可能である。最近では、固体表面の電荷情報を一電子レベルで検出したり、絶縁体基板の電荷分布や磁性探針を用いることでスピン情報を画像化したりすることが可能となってきた。

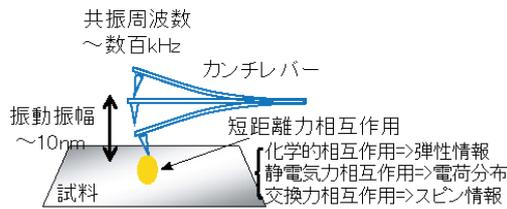


図2: NC-AFM概略図

## 2. 研究の目的

本研究の当初の目的は、絶縁体基板上に2次元磁性原子膜を作製し、原子間力顕微鏡を用いてその構造を明らかにし、さらにそこに発現する磁気秩序や電荷秩序や弾性秩序の発現機構を原子スケールで明らかにすることであった。また、こういった特異な表面物性情報を取得するためには現有の原子間力顕微鏡装置の検出感度を向上させる必要が

ある。そのための新しい計測技術や物性情報取得手法の開発を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 絶縁体基板表面の作製

絶縁体基板表面にはCaF<sub>2</sub>(111)/Si(111)表面、NaCl(100)/Cu(111)表面を用いた。これら表面は、超高真空装置内で基板表面を清浄化した後に各絶縁膜を作製するための材料を蒸着して作製した。また、Cu(110)表面を酸化した2x1構造もしくはその高酸化表面であるc(6x2)構造表面も基板表面として用いた。

### (2) 磁性原子蒸着機構の開発

絶縁性基板表面に蒸着する磁性原子として鉄、マンガンを用いた。絶縁体基板に膜形成する際に格子定数が変化することによって磁性をになうdやfバンドのバンド幅も変わるため、多様な磁性が期待できる。また、絶縁体基板表面において吸着原子は弱い束縛力を受けるため、室温では拡散しやすく磁性原子を基板表面上に担持することは難しいと考えられる。また、サーファクタント効果により、酸化銅表面では基板表面原子と磁性原子が置換すると考えられる。そこで磁性原子を基板表面に担持させる対策として、NC-AFM装置の試料準備室内に基板を低温(液体窒素温度(77K)~室温)に保持して蒸着できる機構を開発した。

### (3) 先鋭な金属(磁性)探針の実現

使用する市販のカンチレバー探針の母材はシリコン(Si)である。Si探針表面の特異な電子状態は静電気力分光測定に影響を与える。また、交換相互作用力の測定には金属磁性材料で修飾された探針が必要である。さらにこれらの空間分解能をあげるためには原子レベルで先鋭な探針が要求される。そこでNC-AFM装置内で鉄原子をカンチレバー探針に蒸着することで独自に先鋭な探針を作製した。

### (4) 磁性原子膜の作製と原子間力顕微鏡による観察

一原子層から数原子層程度の原子レベルでオーダーした磁性原子膜を作製する。磁性原子の配列状態をNC-AFM観察により確認し、蒸着条件(蒸着量、蒸着速度、基板温度等)を最適化する。得られた絶縁体基板上で磁性原子がどのように配列するかを現有の超高真空極低温(5K)高磁場下(最大9T)で動作する原子間力顕微鏡装置を用いて明らかにする。さらにこの現有の装置の更なる検出感度の高感度化を図り、静電気力分光(EFM/EFS)測定によって電荷分布を観測し、その分布に秩序があるか、強誘電性が存在するか等を詳

細に調べその発現機構を解明する。また、磁性探針を用いて磁性原子膜上の交換相互作用力を高感度にとらえることでその磁性秩序を探る。

#### 4. 研究成果

##### (1) 表面弾性情報を高感度で取得する技術の開発

従来の FM-AFM では、表面の凹凸変化と相互作用力の変化を区別することができず、固体表面の弾性や結合力に関する情報を原子スケールで捕らえることは難しい。試料表面弾性情報を原子スケールで探るためには、原子間力顕微鏡でとらえる探針 - 試料間相互作用力の検出感度をさらに向上させなくてはならない。従来の原子間力顕微鏡法では一般にカンチレバーの1次共振を使って数~十 nm 程の振幅で励振させる。しかし理論的には検出感度を向上させるには振動振幅を原子スケール (~0.1nm) まで減らした方がよい。一方、小振幅にするとカンチレバーの復元力が弱くなり、探針 - 試料間相互作用力より小さくなりカンチレバーの振動状態が不安定になるため物性情報の取得が困難になる。そこで新しく多周波数モードを使った多周波数周波数変調原子間力顕微鏡法(多周波数 FM-AFM) という測定技術を新たに開発した[2]。この技法はカンチレバーを大振幅の1次共振モードと小振幅の2次共振モードで同時に励振させる。この励振状態のカンチレバーを試料表面に近づけ、探針試料間相互作用力をそれぞれの共振周波数からの周波数シフト量を安定に検出することに成功した。このとき表面弾性情報は2次モードの周波数シフト量( $\Delta f_2$ )に反映することが理論的に考察でき、1次モード( $\Delta f_1$ )を用いた表面の凹凸像の取得と同時に表面弾性情報を原子スケールで画像化することが可能となった(図3)。

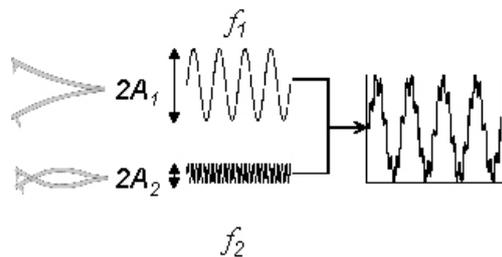


図3: 多周波数周波数変調原子間力顕微鏡によるカンチレバー励振

##### (2) 磁気交換相互作用を分離測定する方法を考案・実証

磁性薄膜の磁氣的性質を理解するために最も重要なことは、原子間の磁気交換相互作用を高感度で検出することである。最近、研究

代表者は、磁気交換力顕微鏡において、この磁気交換相互作用だけを測定する方法として、強磁性体をコートした探針先端に変調されたマイクロ波を照射し、探針の磁化状態を強磁性共鳴により変調し、探針・試料間相互作用力の変調成分を抽出するという着想に至った(図4)。鉄(Fe)コートされた顕微鏡探針に周波数が約 1.7GHz のマイクロ波を照射することにより、探針の磁化状態を変調できることを実験的に検証することに成功した。

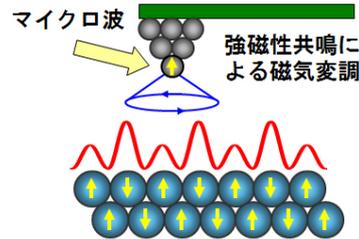


図4: 強磁性体共鳴による交換力の測定

##### (3) Si(001)ステップから生じる表面歪と構造変化の観測

NC-AFM を用いて、極低温(5K)下でシリコン(Si(001))のステップ近傍に集中する表面応力が、非対称ダイマー構造に与える影響について調べた[3]。そこで、ステップを挟んだ2つのテラス間で初めて異なるダイマー構造が観測された。つまり、上テラスでは  $c(4 \times 2)$  構造が、下テラスでは  $p(2 \times 1)$  構造が観測された。また、ダイマー構造の平均プロファイル

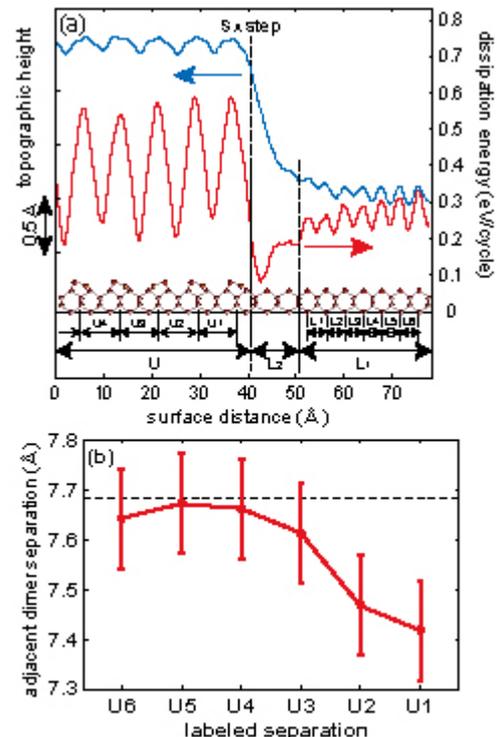


図5: (a) Si(001)ステップでのAFM凹凸像(青)と散逸像(赤)のラインプロファイル。(b) ステップを挟んで上側テラスのダイマー間距離。ステップ傍ではダイマー間距離が3.6%縮んでいる。

の解析により、上テラスステップ傍のダイマーがダイマー方向に圧縮され、3.6%歪んでいることを世界で初めて示した(図5)。さらに、表面応力の変化に伴うダイマー構造の変化の様子を NC-AFM 散逸像からうかがうことができた。これは NC-AFM による表面応力検出の可能性を示唆する。

#### (4) Ge(001)表面における凹凸像と弾性情報像の同時観測

多周波数 FM-AFM 法を用いて原子スケールの複数の物理情報(凹凸像と表面弾性情報)の同時取得を試みた。試料にはゲルマニウム(Ge(001))表面を用いた。表面に欠陥が存在するような表面を形成した。市販のカンチレバーを2つの共振周波数1次( $f_1 = 141$  kHz)と2次( $f_2 = 882$  kHz)で同時に励振させてGe(001)試料表面に近づけ、探針試料間相互作用力を共振周波数からのシフト量を検出した。このとき2つの振動モードの振動振幅は $A_1=7.3$ nmと $A_2=0.13$ nmに一定に保った。図6(a)-(c)は同時に得られたGe(001)表面の凹凸像と $\Delta f_2$  マッピングと $\Delta f_1$  マッピングである。 $\Delta f_1$  マッピングには凹凸変化がほとんどないことから探針試料間距離制御が機能していることが分かる。凹凸像と $\Delta f_2$  マッピングではGe(001)表面のダイマー構造が観測されている。 $\Delta f_2$  マッピングでは凹凸像に比べダイマー原子が明るくはっきり観測されている。また、ダイマー欠陥近傍で $\Delta f_2$  値が欠陥のないところと比べて0.7Hz大きくなっていることが分かった。このことは欠陥近傍での表面原子の結合が硬くなっていることを示唆している。これは理論的に10mN/m程度の硬さの違いであり、ゲルマニウム表面において欠陥近傍の表面原子結合が硬化することを世界で初めて観測することに成功した。

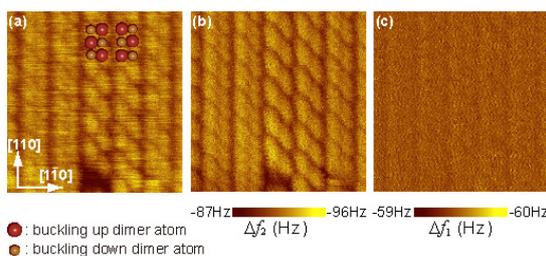


図6: MF-FM-AFMによる欠陥を含むGe(001)表面像。  
(a)凹凸像。(b) $\Delta f_2$  マッピング。(c) $\Delta f_1$  マッピング。

本研究では、磁性原子膜に発現する磁性、電荷秩序を明らかにするために絶縁体表面に均一な磁性原子膜の作製を試みてきた。原子スケールでフラットな $\text{CaF}_2$ や $\text{NaCl}$ 基板表面を作製し、そこに低温蒸着装置等を用いて鉄原子を蒸着させ、磁性原子膜の作製を試みてきた。しかし、それら基板上では均一な原子膜がいまだに得られていない。また、超高真空下で清浄な酸化銅表面の作製に成功し、現

在磁性原子(鉄、マンガン)をその試料表面に吸着させ、原子スケールの磁性膜を観測中である。今後この系を用いて磁性膜表面の原子構造と弾性情報を同時に観測し、さらに交換相互作用力の検出、静電気力分光測定を行うことで表面磁性や電子物性情報と表面弾性との関係を探っていく予定である。

#### 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6件)

1. "Force Mapping on  $\text{NaCl}(100)/\text{Cu}(111)$  Surface by Atomic Force Microscopy at 8 K", Y. J. Li, K. Tenjin, Y. Kinoshita, Z. Ma, L. Kou, Y. Naitoh, M. Kageshima, and Y. Sugawara, *Ultramicroscopy* 2011 in press. (refereed)
2. "Simultaneous observation of surface topography and elasticity at atomic scale by multifrequency frequency modulation atomic force microscopy", Y. Naitoh, Z. Ma, Y. J. Li, M. Kageshima and Y. Sugawara, *J. Vac. Sci. Technol. B* Vol. **28**(6), 1210-1214, 2010. (refereed)
3. "Effect of Surface Stress around the  $S_A$  Step of  $\text{Si}(001)$  on the Dimer Structure Induced by Noncontact Atomic Force Microscopy at 5 K", Y. Naitoh, Y. J. Li, H. Nomura, M. Kageshima and Y. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. **79**, No.1, 013601 (4pages), 2010. (refereed)
4. "The influence of Si cantilever tip with/without tungsten coating on NC-AFM imaging of  $\text{Ge}(001)$  surface", Y. Naitoh, Y. Kinoshita, Y. J. Li, M. Kageshima and Y. Sugawara, *Nanotechnology* Vol. **20**, 264011 (7pages), 2009. (refereed)
5. "Study of Oxidized  $\text{Cu}(110)$  Surface Using Noncontact Atomic Force Microscopy", S. Kishimoto, M. Kageshima Y. J. Li, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, *Surface Science*, Vol. **602**, 2175-2182, 2008. (refereed)
6. "Atomic-Scale Imaging of  $\text{B}/\text{Si}(111) \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Surface by Noncontact Atomic Force Microscopy", M. Kinoshita, Y. Naitoh, Y. J. Li, M. Kageshima and Y. Sugawara, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **47** (10), 8218-8220, 2008. (refereed)

[学会発表](計11件)

1. 多周波数 FM-AFM による表面形状と弾性の原子レベル同時測定, 内藤賀公, 馬宗敏, 李艶君, 菅原康弘, 応用物理学会神奈川 2011年3月24日
2. Simultaneous measurement of surface topography and elasticity at atomic scale

- by multifrequency FM-AFM, Y. Naitoh, Y. Kinoshita, Y.J. Li and Y. Sugawara, 3rd International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, November 25, 2010
3. 多周波数原子間力顕微鏡法の開発と Ge(001)の表面弾性に関する研究 内藤賀公、馬宗敏、李艶君、菅原康弘 表面科学会学術講演会 大阪 2010年11月6日
  4. Electrostatic force spectroscopy on semiconductor surfaces using 2nd flexural mode of cantilever oscillation Y. Naitoh, Y. Kinoshita, Y.-J. Li and Y. Sugawara 13th International conference on NC-AFM, Kanazawa, August 3, 2010
  5. 多周波数原子間力顕微鏡法の開発と表面弾性に関する研究 内藤賀公、馬宗敏、李艶君、影島賢巳、菅原康弘 関西薄膜・表面物理学セミナー、大阪 2009年11月27日
  6. Theory of Multifrequency Method in FM-AFM Z. Ma, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, 2nd International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, November 25, 2009
  7. Bi(001)薄膜表面の原子間力顕微鏡 / 静電気力分光測定 神森康樹、内藤賀公、影島賢巳、菅原康弘 日本物理学会 2009年秋季大会 熊本 2009年9月27日
  8. 多周波数原子間力顕微鏡法の開発と Ge(001)の表面弾性に関する研究 内藤賀公、馬宗敏、影島賢巳、菅原康弘、日本物理学会 2009年秋季大会 熊本 2009年9月28日
  9. Theory of Multifrequency Method in FM-AFM Z. Ma, Y. Naitoh, Y. J. Li, M. Kageshima and Y. Sugawara, 12th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, USA, August 12, 2009
  10. Atomic scale elasticity mapping of Ge(001) surface by multifrequency FM-AFM Y. Naitoh, Y. Kinoshita, Y. J. Li, M. Kageshima and Y. Sugawara 12th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, New Haven, August 14, 2009
  11. NC-AFM observation of Ge(001) surface by improved cantilever with sharp tungsten tip, Y. Naitoh, Y. Kinoshita, M. Kageshima and Y. Sugawara, 11th International Conference on NC-AFM, Madrid, September 18, 2008

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内藤 賀公 (NAITOH YOSHITAKA)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：90362665