

学位論文題名

非接触原子間力顕微鏡によるマグネタイト表面の研究

学位論文内容の要旨

本論文は、 Fe_3O_4 の (001) 面の再構成構造の原子配列や電荷整列の有無について、主として非接触原子間力顕微法 (Non-contact Atomic Force Microscopy: NC-AFM) を用いた測定を行い、測定結果の解析と提案モデルとの対比研究より、それを明らかにしたものである。

NC-AFM は走査型プローブ顕微法の一つであり、鋭い探針先端と試料の間に働く力を測定しながら探針を走査させ、試料表面の構造や電子状態を観察する顕微法である。実空間における原子分解能構造観察が可能であり、原理的には試料の導電性を問わずに様々な材料表面の観察が可能である。NC-AFM の動作原理のよりどころとなっている走査型トンネル顕微法 (Scanning Tunneling Microscope: STM) により、これまでに金属や半導体などの多くの材料の表面原子配列や表面特有の電子状態が明らかになってきたが、トンネル電流を検出し制御・計測に利用する STM は酸化物や絶縁体表面の観察には適していなかった。一方で近年、酸化物表面における物性計測技術に対する需要が増してきている。本研究が専ら研究の対象とした Fe_3O_4 を始めとするフェライトは磁性体材料の大きな部分を占め、スピントロニクス分野ではスピンフィルタやスピン注入電極の材料として期待されている。また、遷移金属酸化物などの強相関物質は電子の軌道・スピンの自由度も利用する新しいエレクトロニクス材料としても注目されている。酸化物表面を実空間で直接、原子スケールで観察できる手法は今のところ NC-AFM をおいて他にはない。

本研究では NC-AFM を用いた研究対象として Fe_3O_4 を選択した。 Fe_3O_4 はマグネタイトと呼ばれ、古くから人類に利用されてきた強磁性体である。室温より高いキュリー温度 (858K) を持つ室温で安定なフェリ磁性の化合物であり、古くは方位磁針などから、現在は高密度磁気記憶やコイルのコアの原料として利用されている。地殻中に安定して存在し、安価で安定供給が可能であり、人体に無害であることから新たな分野での工業応用への期待は大きい。

表面の分野では、(001) 面の再構成構造に関する議論が続いている。 Fe_3O_4 の結晶構造は逆スピネル構造であり、面心立方格子を形成する O^{2-} の四面体サイトに Fe^{3+} が (FeA)、八面体サイトに Fe^{2+} と Fe^{3+} が (FeB) 配列する。(001) 面としては FeA で構成される A 面と、 O^{2-} と FeB で構成される B 面の二通りが考えられる。これまでに、試料作製の条件により A 面、B 面の両方が報告されており、これまでの電子線回折や STM による研究から、どの再構成表面もバルクの表面に対して $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ の周期性を持つ事が知られている。いくつかの再構成モデルが提案されてきたが 2005 年に Pentcheva らによって理想的な安定構造として提案された B 面終端モデルは X 線回

折や光電子分光、STM など最近の実験に支持されている。この B 面終端の表面では、理想的には電子は金属的なバンドを有し、電気伝導度が高い状態にあるが、これとは異なり半導体的なバンドを持つ状態もこれまでに報告されている。FeB の電荷に電荷整列が起こり、ダイマー化することにより系のエネルギーを下げるという説で、STM では電荷整列を支持するような周期が観察されている。しかしながら、STM は表面の電荷ではなく、フェルミエネルギー付近の局所状態密度をマッピングする顕微法であり、その周期が本当に電荷整列によるものなのかどうかを証明することはできていない。NC-AFM は表面の電荷密度に非常に敏感であることから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 面を観察する事でこの電荷整列の有無を確かめる事ができるのではないかと考えた。また、原子配列についても、これまで酸素の配列を直接的に観察する手法が存在していなかったことから、NC-AFM 観察を行う事で B 面終端モデルの正当性を確かめられると期待される。

試料は MgO 上にエピタキシャル成長させた薄膜を利用した。スパッタ法により全面を Au でコーティングした MgO を劈開して、その劈開面に成膜する方法と、機械研磨された (001) 面に Au/Ti 電極と Fe_3O_4 薄膜を作製する二種類の方法により $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜を準備した。作製した薄膜を X 線光電子分光や、反射高速電子線回折や、低速電子線回折で評価した後、STM と NC-AFM により表面の観察を行った。

NC-AFM 観察では大きく分類して 3 パターンの像が得られた。一つは [010][001] 方向に 0.84nm 間隔で輝点が並ぶパターンで、これは電荷整列の周期と一致している。輝点の高さが 200pm 程度あることから、Pentcheva らが主張した理想的な B 面であるとは考えにくい、何らかの理由により電荷の分布に偏りのある表面が出来ていると考えられる。原因としては、酸素欠損、ステップ端や逆位相境界付近のエッジ効果、水素吸着などによる電荷整列が考えられる。2 つ目のパターンは酸素サイトが明るく表示され二重列状構造となるパターン、3 つ目のパターンは鉄サイトが明るく表示され、一重列状構造となるパターンであった。NC-AFM 像は、探針先端の原子の種類によって異なるコントラストの像が観察される。この事は CaF_2 、 MgAl_2O_4 や TiO_2 に関する研究で報告されている。それらのイオン化合物同様に、 Fe_3O_4 の NC-AFM 観察においても、ポジティブなチャージをもつ探針による観察像と、ネガティブなチャージをもつ探針による観察像の両方が得られた。研究により $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面の構造に関する新たな知見が得られたといえる。

論文内は第 1 章で研究背景についてまとめ、第 2 章で Fe_3O_4 や $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 面の先行研究についてまとめた。第 3 章で SPM や NC-AFM の原理についてまとめた。第 4 章で実験装置の構成や実験内容についてまとめ、第 5 章で実験結果をまとめ考察を行った。第 6 章で結論と研究提案を行い、本論文のまとめとした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 末 岡 和 久
副 査 教 授 山 本 眞 史
副 査 教 授 高 橋 庸 夫

学位論文題名

非接触原子間力顕微鏡によるマグネタイト表面の研究

本論文は、 Fe_3O_4 の (001) 面の再構成構造の原子配列や電荷整列の有無について、主として非接触原子間力顕微法 (Non-contact Atomic Force Microscopy: NC-AFM) を用いた測定を行い、測定結果の解析と提案モデルとの対比研究より、それを明らかにしたものである。

NC-AFM は走査型プローブ顕微法の一つであり、鋭い探針先端と試料の間に働く力を測定しながら探針を走査させ、試料表面の構造や電子状態を観察する顕微法である。実空間における原子分解能構造観察が可能であり、原理的には試料の導電性を問わずに様々な材料表面の観察が可能である。本研究が専ら研究の対象とした Fe_3O_4 を始めとするフェライトは磁性体材料の大きな部分を占め、スピントロニクス分野ではスピントリカやスピン注入電極の材料として期待されている。また、遷移金属酸化物などの強相関物質は電子の軌道・スピンの自由度を利用する新しいエレクトロニクス材料としても注目されている。酸化物表面を実空間で直接、原子スケールで観察できる手法は今のところ NC-AFM をおいて他にはない。

本研究では NC-AFM を用いた研究対象として Fe_3O_4 を選択している。 Fe_3O_4 はマグネタイトと呼ばれ、古くから人類に利用されてきた強磁性体であり、室温より高いキュリー温度 (858K) を持つ室温で安定なフェリ磁性の化合物であり、古くは方位磁針などから、現在は高密度磁気記憶やコイルのコアの原料としても利用されている。地殻中に安定して存在し、安価で安定供給が可能であり、人体に無害であることから新たな分野での工業応用への期待は大きい。一方で、表面の分野では、(001) 面の再構成構造に関する議論が続いている。

Fe_3O_4 の結晶構造は逆スピネル構造であり、面心立方格子を形成する O^{2-} の四面体サイトに Fe^{3+} が (FeA)、八面体サイトに Fe^{2+} と Fe^{3+} が (FeB) 配列する。(001) 面としては FeA で構成される A 面と、 O^{2-} と FeB で構成される B 面の二通りが考えられる。これまでに、試料作製の条件により A 面、B 面の両方が報告されており、これまでの電子線回折や STM による研究から、どの再構成表面もバルクの表面に対して $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ の周期性を持つことが知られている。いくつかの再構成モデルが提案されてきたが 2005 年に Pentcheva らによって理想的な安定構造として提案された B 面終端モデルは X 線回折や光電子分光、STM など最近の実験に支持されている。この B 面終端の表面では、理想的には電子は金属的なバンドを有し、電気伝導度が高い状態にあるが、これとは異なり半導体的なバンドを持つ状態もこれまでに報告されている。NC-AFM は表面の電荷密度に非常に敏感であることから、 Fe_3O_4 (001) 面を観察することでこの電荷整列の有無を確かめることができると期待される。

本論文の NC-AFM 観察では大きく分類して 3 パターンの像が得られている。一つは [010] 方向

に 0.84nm 間隔で輝点が並ぶパターンで、これは電荷整列の周期と一致し、輝点の高さが 200pm 程度あることから、Pentcheva らが主張した理想的な B 面であるとは考えにくい。電荷の分布に偏りのある表面が出来ていると考えられる。その要因として、酸素欠損、ステップ端や逆位相境界付近のエッジ効果、水素吸着などによる電荷整列について考察されている。2 つ目のパターンは酸素サイトが明るく表示され二重列状構造となるパターン、3 つ目のパターンは鉄サイトが明るく表示され、一重列状構造となるパターンである。NC-AFM 像は、探針先端の原子の種類によって異なるコントラストの像が観察される。このことは CaF_2 、 MgAl_2O_4 や TiO_2 に関する研究でも報告されている。それらのイオン化合物同様に、 Fe_3O_4 の NC-AFM 観察においても、ポジティブなチャージをもつ探針による観察像と、ネガティブなチャージをもつ探針による観察像の両方が得られている。以上のことから、研究により $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面の構造に関する新たな知見が得られたといえる。

論文内は第 1 章で研究背景についてまとめ、第 2 章および第 3 章において Fe_3O_4 や $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 面の先行研究についてまとめられており、第 4 章本論文のめざしたところが述べられている。第 5 章では本研究の結果を理解するうえで必要な SPM の測定原理などがまとめられており、第 6 章では実験の詳細、第 7 章では結果に対する考察がなされており、第 8 章において論文が総括されている。

これを要するに、本論文は、マグネタイト薄膜表面を非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) で観察した際に得られる原子分解顕微鏡像がいかなる機構によって得られるのかを明らかにし、得られた顕微鏡像よりマグネタイト薄膜表面の構造の詳細についてについての議論を可能としたものであり、NC-AFM を用いた酸化物磁性体表面観察の広い応用可能性を示唆するとともに、マグネタイト表面を用いた磁気的気相互作用研究への展開への途を拓いたことから、表面磁性研究および微細磁性体デバイス研究の展開に貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格ある者と認める。