

原子レベルで表面磁性を可視化する 強磁性共鳴を用いた磁気交換力顕微鏡の開発

有馬英司、内藤 賀公、李 艶君、菅原 康弘

大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(20XX年XX月XX日受付；20XX年XX月XX日掲載決定)

Development of the Magnetic Exchange Force Microscopy using Ferromagnetic Resonance to Image Surface Spin with Atomic Resolution

Eiji Arima, Yoshitaka Naitoh, Li Yan Jun, and Yasuhiro Sugawara

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita 565-0871, Osaka

(Received XXX XX, 20XX ; Accepted XXX XX, 20XX)

The magnetic exchange force is an interaction between spins and is very important for analyzing magnetic properties. Magnetic exchange force microscopy (MExFM), which can detect the magnetic exchange force between the magnetic tip and the magnetic surface, has achieved the atomic-resolution imaging of the **spin states at surface**. In MExFM, however, the separation between a structure and a magnetic state on the surface has not been performed. In this paper, we propose a new MExFM using ferromagnetic resonance to separate the magnetic and non-magnetic tip-sample interaction. Here, we demonstrate tip magnetization modulation using ferromagnetic resonance, nano-scale magnetic contrast imaging and, finally atomic-scale spin selective imaging by MExFM using ferromagnetic resonance.

KEYWORDS: Magnetic exchange force, ferromagnetic resonance, NiO, atomic force microscopy, magnetic force microscopy

1. はじめに

磁性体の物性は、電子のスピンが持つ磁気モーメントによって大きく影響を受ける。従って、新しい機能を有するナノ磁性体や磁気演算素子、磁気記録デバイスを思い通りに設計するには、磁性材料表面の原子レベルの磁気特性を解明することが必要となる。磁性試料表面の磁気特性を理解するうえで重要な物理量の一つとして磁気交換相互作用がある。磁気交換相互作用とは、二つのスピン \mathbf{S} 間に働く相互作用であり、Heisenberg model $H = -J_{12} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ で表される。ここで、 J_{12} は交換定数である。磁気交換相互作用は、 J_{12} が負の場合、2つのスピンの配置が平行（同じ向き）の時の方が、

反平行（逆向き）の時よりも大きくなる

この磁気交換相互作用を原子スケールで直接測定できる革新的な手法として、磁気交換力顕微鏡 (Magnetic Exchange Force Microscopy: MExFM) がある¹⁾⁻³⁾。この顕微鏡は、原子分解能で表面観察できる周波数変調原子間力顕微鏡 (Frequency Modulation Atomic Force Microscopy: FM-AFM) の探針として磁性体探針を用い、磁性体探針・磁性体試料間に働く磁気交換力を検出する。ここで、磁気交換力とは、探針先端の電子軌道と試料表面の電子軌道の重なりにより生じる力（化学結合力）の一種であり、スピン配置が並行（同じ向き）と反平行（逆向き）の場合の力の差となる(図 1(a))。

2007年にKaiserらは、極低温環境下において、Feコートされた探針を用いて、反強磁性体 NiO(001)表面の

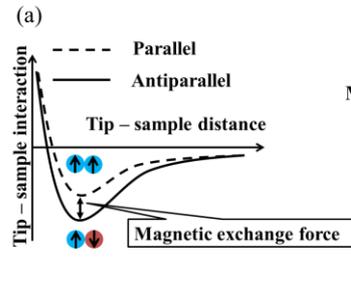


Fig. 1. Schematic diagrams of magnetic exchange force microscopy using fe interaction as a function of tip-sample distance. (b) Schematic diagram of sej contrast.

Ni 原子のスピンの依存した画像を得ることに成功した⁴⁾⁶⁾。この実験では、5 T の外部磁場を印加することにより、Fe コートされた探針先端のspin方向を外部磁場方向に保持させた。しかし、得られた画像は、探針・表面間相互作用を反映しているため、磁気交換力の情報だけでなく、スピンに関係しない化学結合力や静電気力の情報も重畳したものであった。続いて2013年にPielmeierらは、極低温環境下において、強磁性体SmCoの微粒子が付着された探針を用いて、NiO(001)表面のスピンの依存した画像を得ることに成功した⁷⁾。この実験では、SmCoの微粒子の保磁力が非常に大きいため、探針先端のspin方向は、外部磁場なしでも一定に保持されていると考えられた。この実験では、表面のNi原子のスピンの依存した画像だけでなく、表面のO原子のスピンの依存した画像も取得された。後者のspin依存の原因としては、探針先端の原子と表面第2層目のNi原子とのO原子を介した超交換力が検出されたためと考えられた。ただし、得られた画像は、Kaiserらの実験と同様、磁気交換力の情報だけでなく、化学結合力や静電気力の情報も重畳したものである。また、この実験では、SmCo微粒子を探針先端に接着させ、先鋭化させるという極めて煩雑な作業が必要であった。

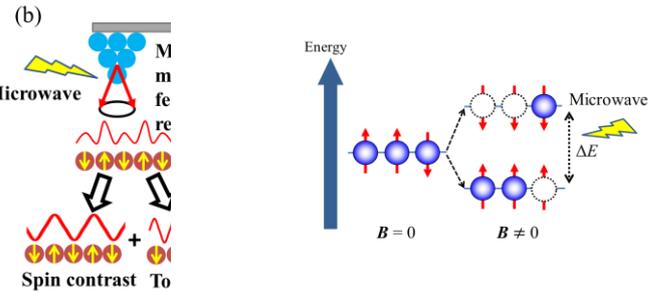


Fig. 2. Schematic diagram of ferromagnetic resonance. In a magnetic field B , Zeeman splitting occurs and the energy is split into two levels. When a microwave with the energy ΔE is irradiated, magnetic resonance occurs and some of the lower states undergo a transition to an upper level.

そこで、本研究では、まず、探針・表面間に働く磁気交換力だけを分離測定できる MExFM を開発することを目指した。また、外部磁場を印加することなく、市販の強磁性体のコートされた探針 (カンチレバー) をそのまま使用できる MExFM を開発することを目指した。特に、磁気交換力だけを分離測定する方法として、強磁性共鳴を利用するというアイデアを導入した。すなわち、強磁性体をコートした探針に変調されたマイクロ波を照射し、探針先端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ことにより、磁気交換力だけを分離測定しようとするものである(図1(b))。以下、強磁性共鳴を利用して磁性体探針の磁化状態を変調できることを確認した実験結果や、磁性体探針・磁性体表面間の磁気的相互作用だけを分離測定できることを確認した実験結果、並びに、磁気交換力を原子レベルで分離測定した結果について紹介する。

2. 測定原理

まず、磁性体探針の磁化状態を変調するために利用した強磁性共鳴の概念図を図2に示す。強磁性体の電子のエネルギー準位は、外部静磁場が存在しなくても、強磁性体自体の自発磁化により、縮退がとけている。電子は、通常、安定なエネルギー状態である下の平行向きの状態を取りたがる。ここで、エネルギー準位差 ΔE に等しいエネルギーをもつマイクロ波を強磁性体に照射すると、一部の電子はエネルギーを吸収し、上の反平行の向きの状態に遷移する。この現象が強磁性共鳴である。

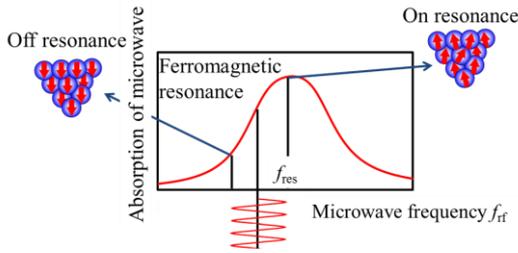


Fig. 3. The absorption of the microwave as a function of the microwave frequency f_{rf} .

図3は、強磁性体探針にマイクロ波を照射した時、マイクロ波周波数 f_{rf} に対するマイクロ波吸収がどのように変化するかを表している。強磁性共鳴はマイクロ波吸収の最も大きい周波数 f_{res} で生じる。この時、マイクロ波周波数 f_{rf} を周波数変調し、磁性体探針先端を交互に磁気共鳴状態と非共鳴状態にすることにより、強磁性体探針の磁化状態を周期的に変調することが可能となる。したがって、探針・試料間相互作用に現れる変調成分を検出すれば、磁気交換力に関する情報だけを分離測定可能となる。なお、周波数変調されたマイクロ波を利用する理由は、磁性体探針を照射するマイクロ波のエネルギーが変動しないようにするためである。

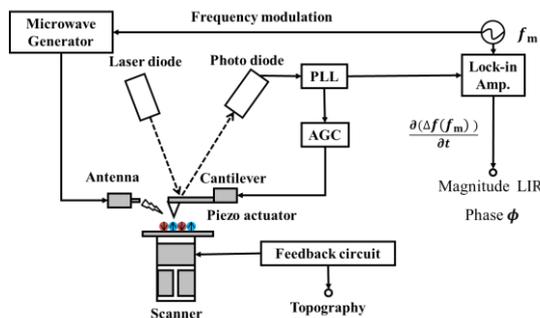


Fig. 4 Block diagram of the MExFM using ferromagnetic resonance

る。振幅変調されたマイクロ波を用いると、磁性体探針を照射するマイクロ波のエネルギーが変動するため、それによって磁性体探針（カンチレバー）の共振特性そのものが影響を受けてしまうという問題が生じ

る。

3. 実験装置

図4に強磁性共鳴を用いた MExFM のブロック図を示す。探針・試料間相互作用は、これまでの研究と同様に、FM-AFM を用いて測定する。表面凹凸像は、カンチレバーの周波数シフトが一定になるように探針・表面間距離を制御するフィードバック信号から取得される。磁気交換力の像は、次のようにして取得される。まず、マイクロ波発生器から出力された周波数変調されたマイクロ波を磁性体探針に照射する。これにより、磁性体探針の磁化が変調周波数 f_m で変調され、したがって、探針・試料間の磁氣的相互作用も変調されることになる。カンチレバーの周波数シフトに現れる変調成分をロックインアンプで検出することにより、磁気交換力の像を取得する。

マイクロ波を磁性体探針に高効率に照射するため、ここでは同軸ケーブルから漏洩する近接場マイクロ波を用いた。具体的には、同軸ケーブルの芯線部分を 1 mm 程度むき出しにし、その先端部分を磁性体探針に近づけることにより、局所的にマイクロ波を照射できるようにした(図 5(b))。図 5(b)に同軸ケーブル先端から漏洩する近接場マイクロ波の強度分布をシミュレ

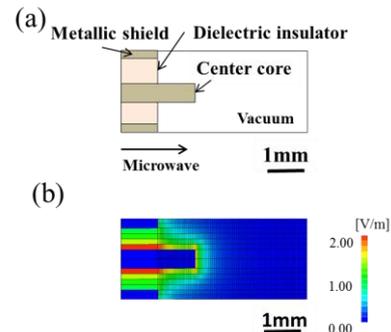


Fig. 5 (a) Schematic diagram of the end of the coaxial cable. (b) Simulated result of electric field strength distribution of microwave.

ーションした結果を示す。この結果から分かるように、マイクロ波は同軸ケーブルの先端からおおよそ 0.5 mm 程度の範囲で漏洩していることが分かる。このことから、近接場マイクロ波を磁性体探針に照射するた

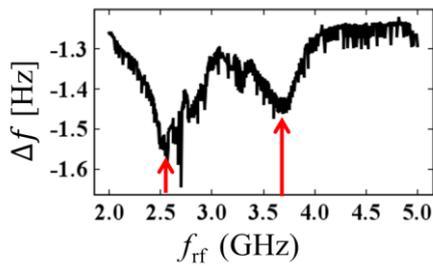


Fig. 6. The frequency shift Δf of the magnetic cantilever as a function of microwave frequency f_{rf} . Parameters: Microwave power $P_{\text{microwave}} = 250$ mW. Resonance frequency and spring constant of the cantilever $f_0 = 820$ kHz and $k = 900$ N/m. Vibration amplitude $A = 5.0$ nm.

めには、同軸ケーブルの先端と磁性体探針との間の距離を 0.5 mm 以下までにする必要がある⁸⁾。

磁性体探針として、Si カンチレバーに FePt がコートされた高保磁力の磁性体探針を用いた。FePt は、薄膜状態では、磁化方向が面直方向になるので、磁性体探針先端の磁化方向は、試料表面に対して垂直下向きとなる。磁性体探針の保磁力は 14.4 kOe であり、探針先端の曲率半径はおおよそ 30 nm である。なお、FePt 合金における Fe 原子の磁気モーメントは $2.4\mu_B$ ⁹⁾ であり、先行研究で用いられた Fe コート探針の Fe 原子の磁気モーメント ($2.22\mu_B$ ⁴⁾) や SmCo 探針の Co 原子の磁気モーメント ($1.7\mu_B$ ⁷⁾) と比べて十分大きく、大きな磁気交換力が期待される⁶⁾。実験は全て室温・超高真空下で行った。

2. 実験結果と考察

2.1 探針の強磁性共鳴周波数の測定

強磁性共鳴を用いて磁性体探針の磁化を変調できるかどうかを実験的に検討した。図 6 は、近接場マイクロ波を磁性体探針に照射した時の、マイクロ波周波数 f_{rf} に対するカンチレバーの周波数シフト Δf を測定した結果である。ここで、磁性体試料としては、120 mT の面直磁化を持つ SmCo 磁石を用いた。マイクロ波の周波数 f_{rf} が変化すると、カンチレバーの周波数シフト Δf が変化することが分かる。この結果は、マイクロ波周波数 f_{rf} に依存して磁性体探針・磁性体試料間の磁気的相互作用が変化していることを示している。すなわち、磁性体探針へのマイクロ波照射により、磁性体探針の

磁化が変化していることを示唆している。図 6 において、マイクロ波周波数 f_{rf} が 2.55 GHz と 3.65 GHz の時に、周波数シフト Δf にディップが表れている。2つのディップが表れる原因としては、薄膜状の強磁性体を用いているため、スピン波が励起されたためと考えられる¹⁰⁾。また、得られたディップの半値幅は、先行研究の FePt 薄膜に対するマイクロ波吸収ピークの半値幅よりも大きかった¹¹⁾。半値幅が大きくなった原因は、磁性体探針で使用した FePt 薄膜が、様々なサイズの微粒子からなり、それらがそれぞれ異なった強磁性共鳴周波数 f_{res} を持つためと考えられる¹¹⁾。これらの結果は、強磁性共鳴を用いて、確かに磁性体探針の磁化を変調できることを示している¹²⁾。

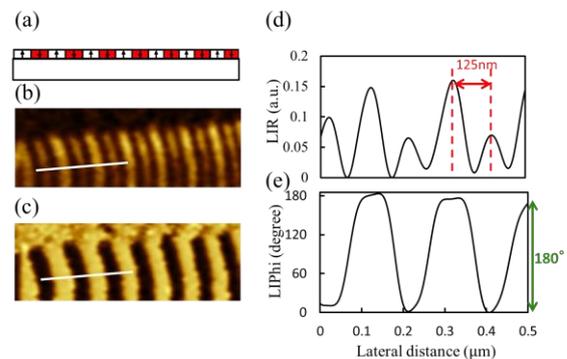


Fig. 7. (a) Structure of CoCrPt-SiO₂ perpendicular magnetic recording medium. (b) Magnitude and (c) phase images obtained with MFM using ferromagnetic resonance measured at room temperature. Cross-sectional profiles along the white lines in the (d) magnitude and (e) phase images. Parameters: $f_{rf} = 2.72$ GHz, $f_m = 50$ Hz, modulation bandwidth $f_d = 0.05$ GHz, $P_{\text{microwave}} = 31$ mW, $f_0 = 276$ kHz, $k = 40$ N/m, $A = 15$ nm, and $\Delta f = -15$ Hz.

2.2 漏えい磁場の分離測定

次に、磁性体試料の磁気特性だけをナノオーダーの空間分解能で分離測定できるかどうかを検証した。磁性体試料としては、磁気情報が記録された CoCrPt-SiO₂ 垂直磁気記録媒体を用いた (図 7(a))。記録された磁気情報のビット長は、約 125 nm である。この測定では、磁気交換力が作用する短距離領域ではなく、探針先端の磁気双極子と磁性試料表面から漏洩する磁場とが相

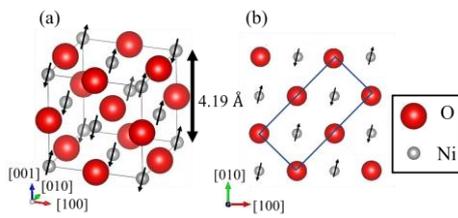


Fig. 8. Crystal structure and magnetic structure of NiO (a) and (001) surface (b).

相互作用する長距離領域で画像化が行われた。図 7(b)および 7(c)は、それぞれ、測定された磁気強度像と磁気位相像である。強度像では、記録した磁気情報に対応する周期的な輝点が表われている。一方、位相像では、強度像のほぼ 2 倍の周期の輝点と暗点が表われている。図 7(d)および 7(e)は、それぞれ、図 7(b)および 7(c)に示した白線の断面図である。図 7(d)では、ピーク間の間隔が 125 nm であり、これはビットの長さ一致する。他方、図 7(e)では、ピーク間隔が 250 nm であり、これはビット長の約 2 倍の長さである。また、位相変化が約 170° から 180° であることが分かる。これらの結果は、強度像および位相像が、それぞれ、書き込まれた磁気情報の大きさと極性を反映しているためである [12]。このように強磁性共鳴を用いた磁気力顕微鏡は、磁性体試料の磁気特性だけを高い空間分解能で分離測定できるかことが分かった。

2.3 原子レベルのスピコントラストの分離測定

最後に、磁性体試料表面のスピンを原子レベルで測定できるかどうかを検証した。磁性体試料表面として、NiO(001)表面を用いた。NiO の結晶構造は、NaCl 型構造であり、格子間隔は 0.419 nm である(図 8)。NiO では、Ni 原子と Ni 原子の間に O 原子が入ることにより、超交換相互作用が働く。そのため、NiO は、反強磁性を示すことになる。(001)表面では、Ni 原子のspin方向は、[110]方向に対して面直上向きと面直下向きで交互に変化するため、spin構造は、 2×1 構造となる(図 8)。なお、この面では、磁性探針の磁化方向と Ni 原子の磁化方法は平行あるいは反平行関係になるため、磁気交換力を検出しやすくなると考えられる⁴⁷⁾。

強磁性共鳴を用いた磁気交換力顕微鏡で、NiO(001)表面を測定した結果を図 9 に示す。図 9(a)および 9(d)は、それぞれ、凹凸像とその断面図である。4 回対称の輝点が現れており (図 9(a))、また、その輝点間隔が

約 0.4 nm であることがわかる (図 9(d))。この輝点間隔は、NiO(001)表面の格子間隔とほぼ一致し、表面の Ni 原子あるいは O 原子が画像化されたと考えられる。これまでの交換力磁気交換力の画像化機構に関する理論的検討より、輝点が O 原子に対応し、暗点が Ni 原子に対応することが判明している¹³⁾。なお、図 9(a)の画像では、NiO(001)表面のspin構造である 2×1 構造は、観察されなかった。この結果は、凹凸像では、磁性体探針と NiO(001)表面との間の非磁性的な化学的

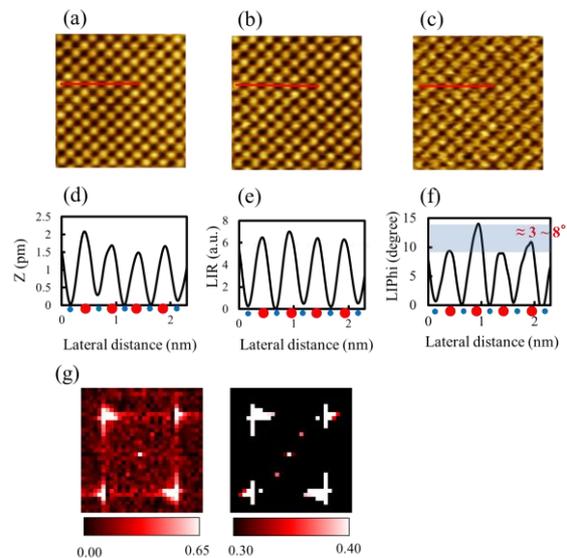


Fig. 9. (a)Topographic, (b)magnitude, and (c)phase images of nickel oxide (001) surface. (d)(e)(f) Line profiles of each images, respectively. (g)Fourier spectra of the phase image(c), in normal and high contrast (right). (d) Parameters : $f_{rf} = 2.90$ GHz, $f_d = 0.05$ GHz, $P_{\text{microwave}} = 100$ mW, $f_0 = 818$ kHz, $Q = 3005$, $A = 0.4$ nm, $\Delta f = -195$ Hz, scan range ($x \times y$) = (4 nm \times 4 nm)

相互作用が主に画像化されていることを示している。

続いて、探針・試料間の磁気相互作用を分離測定した結果について述べる。図 9(b)および 9(c)は、それぞれ、磁気相互作用の強度像と位相像である。また、図 9(e)および 9(f)は、それぞれ図 9(b)と 9(c)の赤線における断面図である。これらの画像から分かるように、間隔が約 0.4 nm の周期的な輝点が現れている。特に、図 9(g)の位相像のフーリエ変換画像では、NiO(001)表面の結晶構造である 1×1 構造を表す 4 回対象の輝点以外に、 2×1 構造を表す輝点が表れているのがわかる。こ

の輝点は試料のスピンの構造である 2×1 構造と一致している。これらの結果は、強磁性共鳴を用いて、原子分解能で表面のスピンの情報を取得できていることを示している。

図 9(b)の強度像を図 9(a)の凹凸像と比較すると、図 9(b)の輝点は、Ni 原子ではなく O 原子に対応することが分かる。この結果は、磁性体探針と Ni 原子間の直接交換相互作用より、磁性体探針と O 原子をはさんで 2 層目の Ni 原子との間の超交換相互作用が強く検出されたことを示している。直接交換相互作用よりも超交換相互作用が強く検出された理由としては、Ni 原子上では、Ni 原子からの強い磁気相互作用により探針先端のスピンの不安定化したのに対し、O 原子上では強い磁気相互作用が働かなかつたため探針先端のスピンの不安定にならなかつたからだと考えられる。

図 9(f)の位相像より、O 原子間の位相の差は、 3° から 5° であった。このときの測定の標準誤差は $\pm 0.3^\circ$ であり、観測された位相差は十分大きいといえる。このように小さい位相変化が現れた原因として 2 つの可能性がある。1 つ目は今回の実験が室温下であったため、磁性探針先端のスピンの熱揺らぎが起きてしまい、正しく極性が測定できなかつた可能性がある。2 つ目は磁性探針先端のスピンの方向と試料のスピンの方向が完全に平行・反平行の状態になっておらず、極性を正確に測ることができなかつた可能性がある。これらのことが解決されれば、スピン強度像・極性像ともにスピンコントラストを正確に測定できると考えている。

3. まとめ

探針・表面間に働く磁気相互作用だけを分離測定できる顕微鏡について紹介した。ここでは、磁気相互作用力だけを分離測定する方法として、強磁性共鳴を利用するというアイデアを導入した。すなわち、強磁性体をコートした探針に変調されたマイクロ波を照射し、探針先端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ことにより、磁気相互作用だけを分離測定できるようにした。また、外部磁場を印加することなく、市販の強磁性体のコートされた探針をそのまま使用できる。実験では、磁性体探針・磁性体表面間の磁氣的相互作用だけを分離測定できることを確認するとともに、表面の磁気情報を原子レベルで分離測定できることを示した。今後は、原子数個でできた磁気構造体等¹⁴⁾のスピンの状態等を測定することにも応用できると考えている。このような技術は量子コンピューティングの基礎的知識を

得るためにも非常に重要であり、今後の磁性研究で重要な物性情報を提供できるものと期待される。

謝辞

CoCrPt-SiO₂ 垂直磁気記録媒体を提供していただいた秋田大学の齊藤準教授、吉村哲准教授に深く感謝致します。なお本研究は日本学術振興会(JSPS)・科研費のサポートを得て行われた。

文 献

- 1) G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- 2) F. J. Giessibl, *Science* **267**, 68 (1995).
- 3) M. A. Lantz, H. J. Hug, R. Hoffmann, P. J. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H. J. Guntherodt, *Science* **291**, 2580 (2001).
- 4) U. Kaiser, A. Schwarz, and R. Wiesendanger, *Nature* **446**, 522 (2007).
- 5) U. Kaiser, A. Schwarz, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **78**, 104418 (2008).
- 6) A. Schwarz, U. Kaiser, and R. Wiesendanger, *Nanotechnology* **20**, 264017 (2009).
- 7) F. Pielmeier and F. J. Giessibl, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 266101 (2013).
- 8) T. An, N. Ohnishi, T. Eguchi, Y. Hasegawa, and P. Kabos, *IEEE Magn. Lett.* **1**, 3500104 (2010).
- 9) O. Dmitrieva, M. Spasova, C. Antoniak, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B* **76**, 064414 (2007)
- 10) A. Martins, S. C. Trippe, A. D. Santos, and F. Pelegrini, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 120 (2007).
- 11) A. Butera, J. N. Zhou, and J. A. Barnard, *Phys. Rev. B*, **60**, 12270 (1999).
- 12) E. Arima, Y. Naitoh, Y. J. Li, S. Yoshimura, H. Saito, H. Nomura, R. Nakatani, and Y. Sugawara, *Nanotechnology*, **26**, 125701 (2015).
- 13) A. Foster and A. Shluger, *Surf. Sci.* **490**, 211 (2001).
- 14) J. Bamidele, S.H. Lee, Y. Kinoshita, R. Turanský, Y. Naitoh, Y.J. Li, Y. Sugawara, I. Štich, and L. Kantorovich, *Nature communications*, **5**, 4476 (2014).

【ここには印刷段階で著者名が入ります。】

XXX