

機関番号：11301

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20681012

研究課題名 (和文) 遷移金属低次元ナノ構造体の磁気特性

研究課題名 (英文) Magnetism of low-dimensional nanostructures of transition metals

研究代表者

白木 将 (SHIRAKI SUSUMU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師

研究者番号：80342799

研究成果の概要 (和文)：構造体のサイズがナノスケールまで小さくなり、次元性が 3 次元から 1 次元へと小さくなると、構造体の持つ物理的性質が大きく変化する。ナノドット、ナノワイヤなどのナノ構造体では、強磁性から常磁性へと変化する温度が 30 ケルビン程度まで減少し、磁化の反転するメカニズムが通常の磁石とは大きく異なる様子が観測された。

研究成果の概要 (英文)：Magnetism in low-dimensional nanostructures is quite different from that of bulk system. Transition temperatures from ferromagnetic to paramagnetic phases in nanowires and nanoislands are reduced to 30 K. The magnetization reversal processes are strongly shape dependent at the nanoscale.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
総計	19,600,000	5,880,000	25,480,000

研究分野：表面科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：表面、ナノ構造物性、磁性、ナノプローブ、X線吸収分光

## 1. 研究開始当初の背景

構造体をバルクから薄膜のように3次元→2次元→1次元と低次元化、あるいはナノクラスターのように数ナノメートルまでダウンサイズすると、その構造体の持つ物理的性質は大きく変化する。非常に小さなナノスケールサイズのサンプルを作り上げる技術は、いわゆるトップダウンからボトムアップへと進化し、近代科学技術のキーワードの1つであるナノテクノロジーは、実用レベルでナノ構造を意のままに操るまでに至っている。表面科学の分野では、自己組織化により形成された周期ナノドットやナノワイヤに関する研究が古くから行われている。このような

自己組織化現象を利用し構築された表面ナノ構造に関する実験報告は多い。その中で最もインパクトが大きいものは、フランス放射光施設ESRFで行われた白金ステップ面に形成したコバルトナノワイヤに関するX線磁気円二色性(XMCD)実験である。彼らはコバルトがバルク、薄膜、原子ワイヤと次元性が低くなるにつれて1原子あたりの磁気モーメントが大きくなることを示し、表面に孤立したコバルト原子はさらに大きな磁気モーメントを持つことを実験的に示した。その後、彼らに続くような実験報告はない。その理由として、蒸着量を精度良くコントロールし目的の金属ナノワイ

ワイヤを作り上げるのが容易ではない事。下地となる固体表面あるいはナノワイヤを構成する金属種を選択、その予備実験に多大な時間を要することが挙げられる。本研究では、ナノワイヤやナノドットなどのナノスケール低次元構造体における磁性の発現、磁気特性の変化に着目する。

## 2. 研究の目的

本研究では、固体表面上に自己組織化法により1次元金属ナノワイヤを構築し、低次元化されたナノスケールの世界で新たに発現する物理現象を観測することを目的とする。特に、表面に極微量存在する3d遷移金属に対して敏感なXMCDを利用し、1次元金属ナノワイヤの磁性に着目し研究を展開していく。

## 3. 研究の方法

(1) 表面に1次元の金属ナノワイヤを構築する方法として、図1のようにステップが平行かつ規則的に存在するようなステップ基板を用意し、単原子層以下の極微量金属を表面に蒸着する。これは表面に存在するステップが吸着原子や分子に対しポテンシャルミニマムを与えるという事実から、蒸着された金属原子が表面を拡散後、ステップに沿って吸着し1次元金属ワイヤを形成するというシナリオに基づいている。

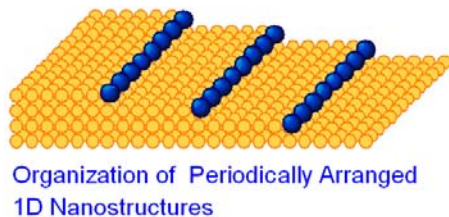


図1. ステップ表面での1次元原子鎖の構築

本研究では、Au(111)ステップ面を1次元ナノ構造を構築するためのテンプレートとして利用する。この表面の特徴は表面電子が量子化されて1次元的な性質を持つ特異な電子状態であること(図2)。またコバルト/白金表面系のように下地d電子がナノ構造の電子状態に寄与しない。金表面のs電子を介したナノワイヤ間のRKKY相互作用が働く典型的な場(図3)として期待できる点である。

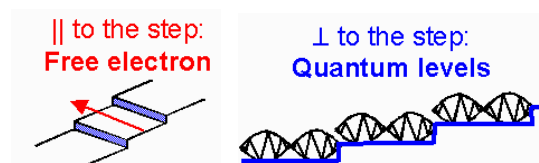


図2. ステップ表面の量子化電子状態と1次元性

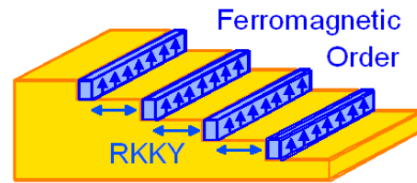


図3. RKKY相互作用による磁気秩序

図4は金(111)ステップ表面にマンガンを室温で蒸着したときの蒸着量依存性を走査トンネル顕微鏡(STM)で調べたものである。蒸着されたマンガン原子がステップに吸着し1次元ナノ構造体を形成する様子が観測される。以上のように、本研究では、金(111)の微傾斜表面を利用し、磁性原子のナノ構造体を精度良く構築して(図1)、1次元ナノワイヤや2次元モノレイヤの磁気特性をXMCDを用いて調べる。本研究のように原子を1列に並べたようなシンプルな系の物理を探るにあたっては、極低温、強磁場といった極限条件下とSPring-8の高輝度放射光が不可欠になる。またナノ構造体の磁性は、元素選択性および定量性に優れたXMCD測定を用いて調べる。

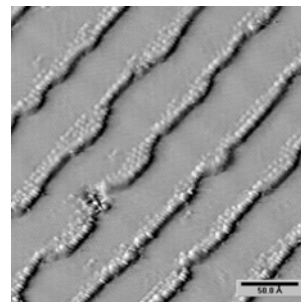


図4. 金(111)ステップ面に構築したマンガンナノワイヤ

## 4. 研究成果

### (1) 鉄ナノワイヤの磁性

XASおよびXMCDは、表面低次元ナノ構造の電子状態ならびに磁気状態を調べるのに非常に有効な手法である。高輝度放射光と分光法の特徴を活かし、表面に極微量存在する元素の識別ならびに化学状態識別ができる他、温度、磁場、角度などの各依存性を調べることで、バルクの磁性研究と同様の実験、解析が可能である。

図5は鉄の蒸着量0.07 ML(単原子ワイヤ)のときのXASおよびXMCDスペクトルである。各XASスペクトルの鉄 $L_{2,3}$ 吸収端は鉄2p内殻準位から3d空準位への遷移に相当する。XMCDは左回りと右回りの2つ円偏光X線で得られたXASスペクトルの差から得られたものであり、さらにXASスペクトルの $L_3$ 吸収端のピーク強度で割って規格化している。ここで、XAS

強度は表面に存在する鉄の蒸着量、XMCD シグナルの大きさは鉄1原子あたりの平均磁化に相当する。MCD スペクトルの  $L_3$  ピーク強度は、鉄の蒸着量が減少するに従い減少しているため、ナノ構造が小さくなると1原子あたりの平均磁化が小さくなることを示している。一方、MCD スペクトルを、 $L_2$  吸収端での MCD ピーク強度で規格化し比較すると、鉄の蒸着量の減少に伴って、MCD スペクトルの  $L_3$  ピーク強度(すなわち  $L_3/L_2$  ピーク強度比)が大きくなることが分かった。MCD スペクトルにおいて、 $L_2$  に対する  $L_3$  ピーク強度の比が大きくなることは、スピン磁気モーメントに対する軌道磁気モーメントの割合が大きくなることを意味する。ナノ構造の低次元化に伴い、系平均の配位数が減少し、その結果、軌道モーメントが増大したと考えられる。

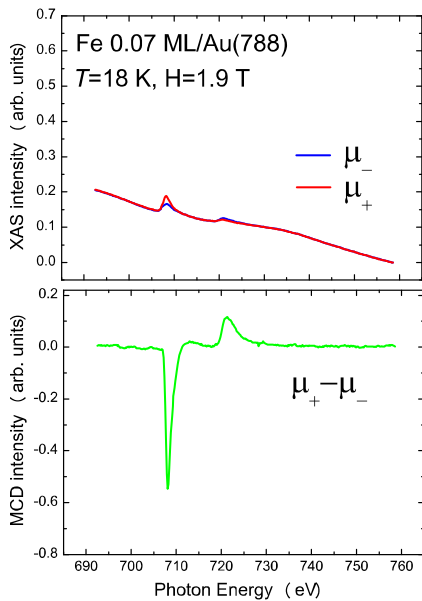


図5. 鉄ナノワイヤのXAS、XMCD スペクトル

次に、XMCD スペクトルの温度依存性を測定し図6を得た。各蒸着量で、温度を上昇させるとMCDの  $L_3$  ピーク強度が減少し、さらに蒸着量が少ないときほど、温度上昇時のMCD強度の減衰が急峻になることが分かった。温度上昇時の磁化の減少は、磁性体全般に見られる傾向であるが、単原子ワイヤにおけるMCD温度依存性は、低次元系の特徴である磁気モーメントの増大とゆらぎの効果を示している。すなわち、Fe原子個々の持つ磁気モーメントは低次元化で増大するものの、図5で示した20 K程度の温度領域では熱揺らぎの効果が大きいため、ナノワイヤ全体の磁化は大きく減少してしまっている。同時に、これは、ゆらぎが小さくなるような、さらに低温での測定が可能であれば、鉄単原子ワイヤでも飽和磁化が得られ、バルク時に比べて非常に大きな磁化が得られることを示唆している。

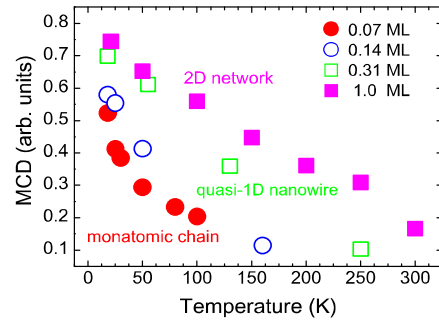


図6. XMCD(磁化)の温度依存性

XMCD スペクトルの  $L_3$  ピーク強度の磁場依存性を調べ、図7を得た。元素選択磁気ヒステリシス測定はXMCDの特徴のひとつであり、磁化曲線の形状からナノワイヤにおける磁気秩序状態を知ることができる。18 K付近で強磁性的な磁化ヒステリシス曲線が観測された。温度を上昇させると、ヒステリシスで見られたギャップ(残留磁化、保持力)が減少し、ブロック温度と呼ばれる温度で消失した後、さらに常磁性を示す直線的な磁化曲線へと変化した。端的に言うと、温度上昇と共に、強磁性→超常磁性→常磁性へと磁気相転移したことになる。

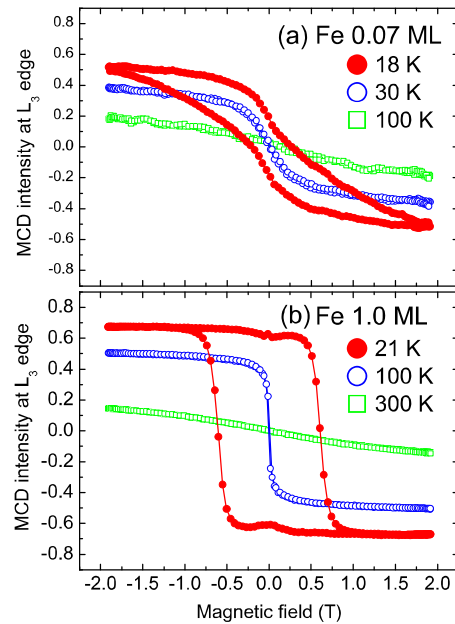


図7. 鉄ナノワイヤ、モノレイヤの磁化曲線

以上の結果を踏まえると、ナノワイヤにおける磁化反転機構を以下のように考えることができる。単原子ワイヤにおける磁化反転は、主に磁気ドメイン境界の移動により起こると考えられる(図8a)。一方、蒸着量が増し、ナノワイヤが周期的にうねった構造になると、磁化反転機構が大きく変化する。磁気ドメイン境界はナノワイヤの狭い領域にトラ

ップされるため、磁気ドメイン内のスピンのコヒーレントに反転し、マクロスピンの反転することでナノワイヤ全体の磁化反転が進むと考えられる(図 8b)。このように単原子ワイヤやナノワイヤにおける磁気ドメイン(スピンプロック)構造ならびに磁化反転機構が、ナノ構造の形状に強く依存し変化することが分かる。

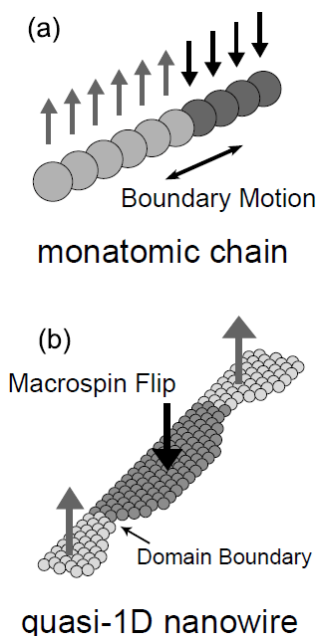


図 8. ナノ構造における磁化反転の様子

### (2) マンガンナノワイヤの磁性

金ステップ表面上にマンガンの 1 次元単原子鎖あるいは 2 次元ナノアイランドを構築し、(1)と同様の手法で、X 線吸収分光ならびに磁気円二色性を用いてマンガンナノ構造の磁気構造を調べた。

マンガンナノワイヤでは、低温(17 K)、強磁場(1.9 T)のもとで、明確な MCD シグナルが観測された。これはマンガンナノワイヤが、低温では磁場印加方向に磁化されていることを示す。また MCD 強度の角度依存性から表面垂直方向が容易軸となる磁気異方性が確認された。バルクでは反強磁性を示すマンガンが、ナノワイヤなどの低次元ナノ構造において、その磁気構造を大きく変化させることを明らかにした。

一方、2 次元マンガンナノアイランドでも MCD シグナルは観測されたが、その強度はナノワイヤと比べ弱いものであった。磁気異方性はなく、MCD 強度の温度依存性から、マンガン原子間には反強磁性的相互作用が働いていることが示唆された。これらの磁化特性は、マンガンが本来持つ反強磁性がナノ構造でも保持されていることを示している。また、金表面におけるマンガン原子配列が三角格子となることから幾何学的フラストレーション

により特異な磁気秩序を持つことが示唆される。

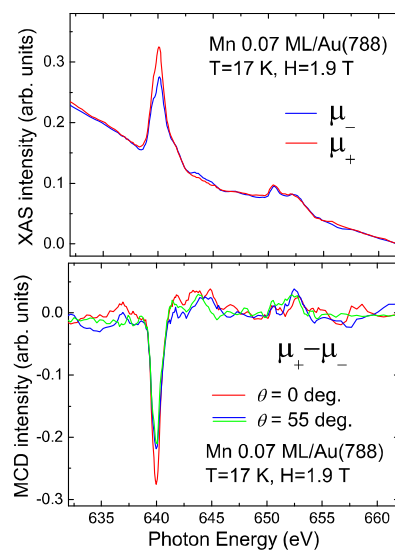


図 9. マンガンナノワイヤの XAS、XMCD スペクトル

### (3) コバルトナノドットの磁性

銀(111)表面上にコバルトの 2 次元ナノアイランド(図 10a)を構築し、その磁性を XMCD 用いて調べた。コバルトナノドットでは、低温(6 K)で明確な MCD シグナル得られ、およそ 200K のキュリー温度を持つ強磁性ナノドットであることが分かった。また MCD の磁化曲線の角度依存性(図 10b) から表面面内方向が容易軸となる磁気異方性が確認された。ナノ構造体では、鉄ナノワイヤやマンガンナノワイヤのように、界面効果によって表面垂直方向の磁気異方性を示すことが多いが、コバルトナノドットのように、ナノ構造体の成長初期段階から 3 次元成長する場合には、界面効

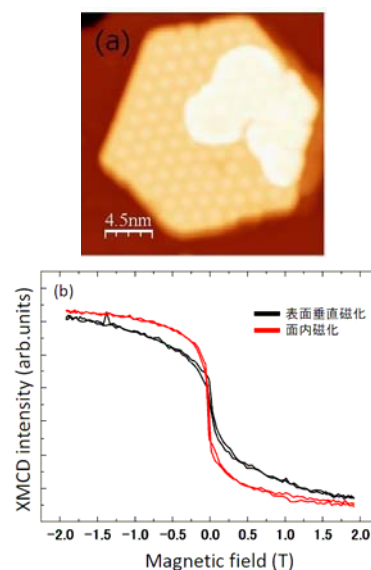


図 10. コバルトナノドットの STM 像(a)と XMCD 磁化曲線(b)

果に加えて形状効果が働いて面内磁気異方性を示すと考えられる。

以上のように、本研究では、ナノスケールの構造体、特に1次元ナノワイヤなどの低次元構造体の磁気特性を明らかにした。これらの振る舞いはサイズの大きな試料では見られないユニークなものである。今後、これらナノ構造体における磁化とその磁化反転のメカニズムを詳細に理解するために、スピン偏極STMなどの顕微鏡を用いてナノ構造の磁化分布を原子スケールで可視化することが必要であろう。これらのナノ構造体の磁化特性を理解することは、各種デバイスや記憶媒体の一層の超高密度化・超微細化、超小型のセンサなどの開発、応用へとつながると考える。

#### 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7件)

①N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi, M. Kawai, Evolution of Kondo Resonance from a Single Impurity Molecule to the Two-Dimensional Lattice, Physical Review Letters, 査読有、106、2011、187201-1-4

②S. Shiraki, M. Nantoh, S. Katano, M. Kawai, Nano-scale structural variation observed on the vicinal SrTiO<sub>3</sub>(001) surface, Applied Physics Letters, 査読有、96、2010、231901-1-3

③N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, Y. Takata, J. Miyawaki, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, N. Takagi, M. Kawai, Adsorption-induced switching of magnetic anisotropy in a single iron(II) phthalocyanine molecule on an oxidized Cu(110) surface, Physical Review Letters, 査読有、102、2009、167203-1-4

④白木将, 1次元鉄ナノワイヤにおける磁気秩序とゆらぎ、真空、査読有、52、2009、595-600

⑤S. Shiraki, H. Fujisawa, T. Nakamura, T. Muro, M. Nantoh, M. Kawai, Magnetic structure of periodically meandered one-dimensional Fe nanowires, Physical Review B, 査読有、78、2008、115428-1-6

[学会発表] (計10件)

①白木将, 1次元鉄ナノワイヤにおける磁気秩序とゆらぎ、学術振興会第141委員会第143回研究会、2011年2月23日、東京理科大学

②白木将, 伊藤彩夏、酒井真利、太田奈緒香、能登健一、塚原規志、高木紀明、川合真紀、中村哲也、児玉謙司、木下豊彦、Au(111)表面に吸着したFeフタロシアニ

ン分子の磁性、第23回日本放射光学会年会、2010年1月9日、イーグレひめじ

③白木将、広瀬正明、中村哲也、室隆桂之、南任真史、川合真紀、Au表面に形成したMnナノワイヤの磁性、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月27日、立教大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

白木 将 (SHIRAKI SUSUMU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師

研究者番号: 80342799