

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月17日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2011～2012

課題番号：23681018

研究課題名（和文）単一磁性金属ナノクラスター表面での新規磁気電気結合の解明と制御

研究課題名（英文）Control and investigation of new magneto-electric coupling at surfaces of single magnetic metal nano clusters

研究代表者 山田 豊和（YAMADA TOYOKAZU）

千葉大学・大学院融合科学研究科・特任准教授

研究者番号：10383548

研究成果の概要（和文）：

走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて、鉄ナノクラスター表面に局所的に電界パルスを印加し、強磁性bccから反強磁性fcc構造への相転移制御を1nmの精度で行った。電界による相転移の相図を作成した。相転移のライフタイムを計測し、その温度依存性を確認した。鉄以外の金属表面での磁気電気結合の発現を目指した。Fe(110)上にNi単原子層を成長させることで、人工的にbcc-fcc混在のNiナノクラスター作成できた。

研究成果の概要（英文）：

With our scanning tunneling microscopy setups we applied electric filed pulses on surfaces of Fe nano clusters. Transitions between bcc ferromagnetic and fcc antiferromagnetic phases were successfully controlled by the pulses with a space resolution of 1nm. Phase diagram was made. Lifetime of the phase transition was measured and its temperature dependence was confirmed. We have tried to find the magnetoelectric coupling in other metallic surfaces. Ni nano clusters with co-existence of bcc and fcc phases were successfully fabricated by growing monolayer Ni film on Fe(110)-whisker.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	16,200,000	4,860,000	21,060,000
2012年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
年度			
年度			
年度			
総計	21,800,000	6,540,000	28,340,000

研究分野：表面磁性、ナノ物性

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：スピニエレクトロニクス、走査プローブ顕微鏡（STM）、表面・界面物性、マイクロ・ナノデバイス、磁性、磁気電気結合

1. 研究開始当初の背景

国際社会の大きな課題の一つであるエネルギー問題は、産業革命以後、人類の生活を

支えてきたエレクトロニクス産業の発展の結果として生じた。これを解決できるのもまた科学技術である。現在使用されるエレクト

ロニクスのは多くは、電流と電圧を使用している。電流と電圧の積が電力となり消費が生じる。そこで、電流を使用せず、電圧（電界）を使用するだけで同様の機能が得られる新素材があれば、電力消費は起こらず省エネルギー化は大きく進む。

研究代表者がねらいをつけたのは、特に電界と磁気特性の関係である。我々の身の回りの多くの情報記憶素子はパソコンの登場以来、磁石がまかかってきた。磁石の方向（N極S極）を2進法の“1”と“0”信号として情報を記憶している。この信号の読み取りや書き取りに磁界が使われる。磁界を生成するために電流が使用され、電力消費が生じる。磁石の特性（磁気特性）を磁界でなく、電界で制御できれば電力消費は生じない。

一般に、電界によって分極が生じ、磁界により磁化（スピン）が変わり、圧力により歪みが生じる。この異なる3つの関係に相関のある物質はマルチフェロイクス材料と呼ばれる。電界を用いた磁化制御が可能な理想的省電力材料として、2003年から欧米を中心に研究が盛んに行われてきた。多くのエレクトロニクスを構成する材料は、半導体と金属である。しかし、マルチフェロイクス材料は、非伝導の酸化物でしか発見されておらずデバイス化への大きな壁となっていた。

研究代表者は、2009年偶然にも、高純度鉄単結晶(110)表面を研究している際に、その表面で再構成が生じていることを見つけた。これは、bcc(110)単結晶表面では、原子配列がより密となるfcc構造を持つとすることで、表面第一原子層だけがfcc(111)構造となり、表面下第二原子層のbcc(110)構造と相関することにより再構成を生じることがわかった(**Surface Science, 2009**)。このことは、BCC鉄(110)系のBCCとFCC相の間のエネルギーの壁が数十meV程度と低いことを示唆していた。また、バルクでBCCは強磁性、FCCは反強磁性である。鉄系を用いれば金属でも電界によって結晶構造と磁気構造は変化できると考えた。

そこで、鉄表面の原子構造をさらに不安定にするため鉄ナノクラスター(厚さ2原子層分、大きさ約5-10nm)を銅単結晶(111)表面に成長させ、これに電界パルスを加えて結晶構造と磁気構造の変化を調べた。その結果、申請者たちは、金属でもナノスケールであれば電界によって磁気特性の制御が可能であることを、鉄ナノクラスターを用いて実験的に証明した(**Nature Nanotechnology, 2010**)。この新規特性を金属表面磁気電気結合と呼ぶ。

2. 研究の目的

金属表面で発現した磁気電気結合を利用した、新たな電界制御による磁気メモリーの創成をめざし、磁気電気結合の原理説明および新たな材料系での磁気電気結合の発現を目指した。以下の2点を重点的に研究した。

- (1)Cu(111)上のFeナノクラスター、
- (2)Fe(110)上のNiナノクラスター。

測定は全て超高真空中、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて行った。

3. 研究の方法

本研究は、これまで酸化物でしか発現しなかった磁気電気結合が、エレクトロニクスに広く使用されてきている磁性金属表面でも発現した事実に基づく。

超高真空中において原子レベルで平坦かつ清浄なCu(111)表面上にFeを0.2原子層分、室温で蒸着し、STMを用いて表面観察を行った。鉄は自動的に2原子層厚さの三角形の島を形成した。大きさは10-20nmである。

1つの島の中にbccとfccの2つの異なる結晶構造の相がある。bccは層間で強磁性結合、fccは層間反強磁性結合している。

STM測定では、探針試料間距離が1nm以下であり、1mVから10V程度の電圧印加領域であっても強い電界を金属表面に印加できる。この電界を利用する。電界の正負の極性は、試料への印加電圧で制御する。探針試料間距離はトンネル抵抗により制御する。電界パルスは、試料電圧へパルス電圧を印加することで実現した。

新たな系での磁気電気結合の発現をめざし、Fe(110)上のNiナノクラスターを使用した。0.5-1.0原子層分のニッケルを、平坦かつ清浄なFe(110)表面に室温で蒸着した。Bccとfccの最密面はそれぞれ(110)と(111)面である。特にNiとFeの基本単位ベクトルの一边は0.248nmと0.249nmでほぼ等しいため、人工的にbccとfccの混在したNiナノクラスターが創成できると考え実践した。

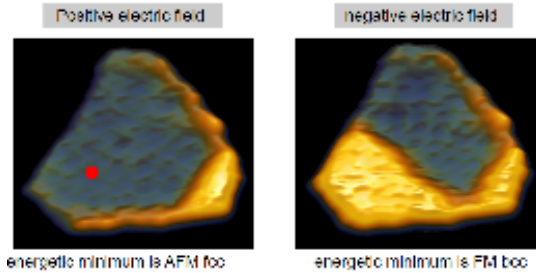
4. 研究成果

(1)Feナノクラスター / Cu(111)

探針を電極として正の電界をかければ、正電荷をもつ鉄原子は反発し離れ、鉄中の電子は引き寄せられる。負の電界をかければ、鉄原子は引き寄せられ、鉄中の電子は反発し離れる。

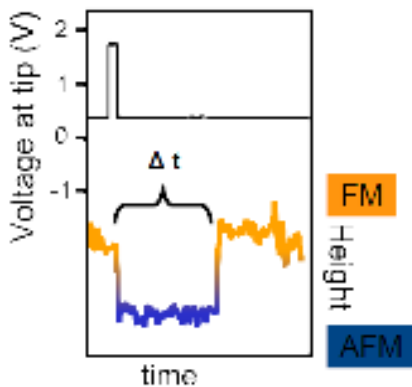
正電界の条件下では強磁性bcc構造が安定であり、負電界の条件下では反強磁性fcc

c c 構造が安定である。下図は実際の鉄ナノクラスタのSTM形状像である。島の明るいところほど高い。暗い部分は強磁性 b c c 領域、明るい部分は反強磁性 f c c 領域である。

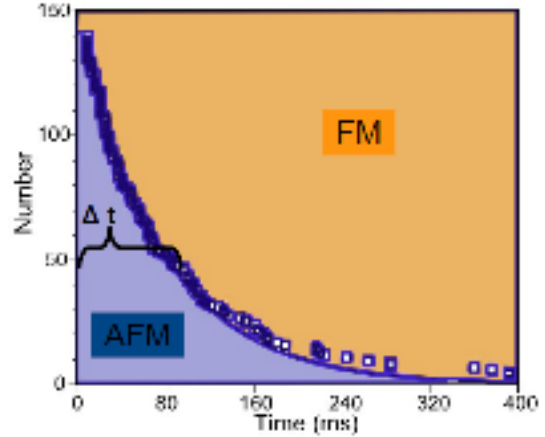


しかし、この極性による依存性は、鉄ナノクラスタ内の強磁性 bcc と反強磁性 fcc の異なる結晶磁気構造の間にあるポテンシャル高さ (ΔE) による。相転移確率は、 $\exp(-\Delta E/kT)$ に依存する。(k はボルツマン定数、T は温度である。) 電界強度をかえながら、強磁性 bcc 構造を持つクラスタに正・負電界を印加し、相転移成功確率を求めることでポテンシャル壁の高さ ΔE が求まり、鉄ナノクラスタ内の結晶磁気相図が描ける。この統計的測定結果を、理論計算による結晶磁気構造相図と比較し、実験・理論の両方の面から鉄表面の相図を作成した。

また、実際にメモリーとしての機能を発現させるためには、電界によってどのくらいの時間応答で磁気特性を変化・制御できるかは、大変重要な課題である。これを解明するため、電界パルスを断続的に鉄ナノクラスタに印加し、結晶・磁気構造が時間とともに、どう変化するかを測定する必要がある。トンネル条件下にある探針を鉄ナノクラスタの上に移動し、そこで探針を固定する。この状態で、電界（電圧）パルスで鉄ナノクラスタへ印加した。この電界パルスにより探針直下で構造変化が生じれば、探針より検出するトンネル電流に瞬間的に変化が生じる。これを検出し、鉄ナノクラスタ内の磁気ダイナミクス特性を探った。



上図は実際に印加した矩形の1個の電界パルスである。強磁性相に正電界パルスを印加することで反強磁性相に転移できる。しかし、再び弱電界下では一定の時間 (Δt) 後に元の強磁性相に戻る。電界パルス後に、どのくらいの Δt で元の状態に戻るかを統計的に計測した。その結果を下図に示す。



横軸の時間軸に対して相転移現象の発現回数は指数関数的に変化している。発現回数は $A=A_0 \exp(-at)$ である。相転移のスイッチング確率 $a = \nu \exp(-\Delta E/kT)$ である (振動数 (ν) 10^{12} [1/s])。この逆数がライフタイム [s] である。強磁性 bcc 相は約 14.5ms (@3K) と約 14.9ms (@5K)、層間反強磁性 fcc 相は約 13.2ms (@3K) と約 10.5ms (@5K) であった。

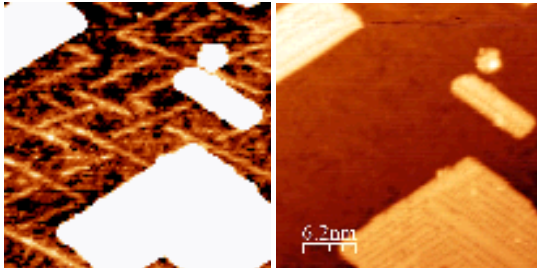
(2) Ni ナノクラスタ / Fe(110)

鉄ナノクラスタを用いて得た知見をもとに、これをさらに鉄ナノクラスタ以外の金属表面に応用・展開していく。結晶構造と磁気構造が密である系であれば同様の金属表面磁気電気結合が別の磁性体でも発現すると考えた。

鉄とニッケルは、インパー合金に代表されるように、鉄とニッケルの僅かな電子相関の違いにより結晶構造が b c c から f c c へ変化するだけでなく、より顕著に磁気モーメントの大きさが変化する。Cu(111)上の鉄ナノクラスタよりもはるかに多様なふるまいを示すことが想定され、新たな特性発現が大きく期待できる。

そこで、化学気相成長法で作成した Fe(110) ウィスカ単結晶上にニッケル超薄膜を成長させ、磁気電気結合の発現を目指してきている。Bcc-Fe(110) と fcc-Ni(111) の格子不整合は小さいが「ずれ」がある。結果、Ni 薄膜には歪みが生じ同じ原子層内であっても複数の結晶原子構造を有することがわかった。以下に Fe(110) 上に 1.4 原子層分のニッケルを蒸着した表面の STM 形状像を示す。左図は 1 層目の起

伏を強調した像である。特徴的な1次元のラインが確認できる。平坦な領域はbccのニッケル、1次元ラインではNi原子が下地の鉄bcc(110)配列に対してfccスタッキングしていることが分かってきている。このfcc1次元ラインは300Kで確認したが低温に冷やすと確認できなくなった。温度による相転移が生じている可能性もある。



現在も詳細な原子構造、電子スピン構造、電界依存性を探っている。

本研究を通して、銅の上の鉄ナノクラスターの電界による磁気相転移のライフタイム測定を行った。実用的な電界制御デバイスとして機能させるためには室温でも機能する材料系を探る必要がある。Fe(110)基板上にNiナノクラスターを成長させ、人工的にbcc-fccの混在する層を作成できた。特にこの構造は低温では確認されなかったが、室温で確認できたことから、実用的な電界制御磁気メモリ材料として使用できるかもしれない。現在電界による制御が可能か詳細な研究をさらに進めている。

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13件)

- ① “単一ナノ分子・磁気抵抗素子～スピン偏極STMによる単一分子電子スピン伝導測定～”、査読有、山田豊和、Journal of The Surface Science Society of Japan, (2013) *in press*.
- ② スピン偏極STM、査読有、山田豊和、日本顕微鏡学会誌 (2013) *in press*.
- ③ ～従来の100倍容量の記録を可能にする～新しい鉄ナノ記録材料、査読無、山田豊和、Material Stage 12, No. 5, pp. 57-60, (2012).
http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine/m_2012_08.htm#5
- ④ 電界による鉄ナノ磁石制御：金属表面での磁気電気結合、査読有、山田豊和、Materia Japan, Vol. 51 (No. 10) pp. 475-479, (2012).

<http://www.jim.or.jp/journal/m/51/10/index.html>

- ⑤ Spintronics with single molecules 査読有、W. Wulfhekel, T. Miyamachi, S. Schmaus, T.K. Yamada, A. F. Takacs, A. Bagrets, F. Evers, T. Balashov, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, and E. Beaurepaire、12th IEEE International Conference on Nanotechnology, (2012) 957-961.
DOI:10.1109/NANO.2012.6322103
- ⑥ Single molecule magnetoresistance with combined antiferromagnetic and ferromagnetic electrodes、査読有、山田豊和、A. Bagrets, S. Schmaus, A. Jaafar, D. Kramczynski, T.K. Yamada, M. Alouani, W. Wulfhekel, and F. Evers, Nano Letters, 12, 5131-5136 (2012).
DOI: 10.1021/nl301967t
- ⑦ Robust spin crossover and memristance across a single molecule、査読有、T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, F. Scheurer, G. Rogez, T.K. Yamada, P. Phresser, E. Beaurepaire, and W. Wulfhekel, Nature Communications, 3, 938 (2012).
doi:10.1038/ncomms1940
- ⑧ Electric Field Control of Fe Nano Magnets、査読有、T.K. Yamada, L. Gerhard, R. J. H. Wesselink, A. Ernst, and Wulf Wulfhekel, J. Magn. Soc. Jpn., 36, 100-103 (2012).
https://www.jstage.jst.go.jp/article/msjmag/36/2/36_1204R003/_pdf
- ⑨ Giant magnetoresistance through a single molecule、査読有、S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, T.K. Yamada, A. Bork, F. Evers, and W. Wulfhekel, Nature Nanotechnology, 6, 185-189 (2011). doi:10.1038/nnano.2011.11
- ⑩ Electrical control of the magnetic state of Fe、査読有、L. Gerhard, T.K. Yamada, T. Balashov, A. F. Takacs, M. Daena, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, and W. Wulfhekel, IEEE Transactions on Magnetism, 47, 1619-1622, (2011),
DOI: 10.1109/TMAG.2011.2107506
- ⑪ STMが切り拓く新たなスピンデバイスの創成、査読有、山田豊和、日本磁気学会誌(まぐね) (Magnetics Jpn.), Vol. 6, No. 6, 333-341 (2011).
<http://www.magnetics.jp/journal/mag-2011/0606.html>

⑫ Electric field control of Fe nano magnets: towards metallic non-volatile data-storage devices, 査読有, Toyo Kazu Yamada, Lukas Gerhard, Timofey Balashov, Albert F. Takacs, Rien J.H. Wesselink, and Wulf Wulfhekel, Japanese Journal of Applied Physics (Special Issue), 50, 08LA03 (2011).

DOI: 10.1143/JJAP.50.08LA03

⑬電界による鉄ナノ磁石制御: 金属表面での磁気電気結合の発見 (Editor's Choice), 査読有, 山田豊和、表面科学(Journal of The Surface Science Society of Japan), 32, 361-367, (2011).

DOI: 10.1380/jsssj.32.361

[学会発表] (計53件)

(内、主要なものを記載する)

①コンパクト極低温高磁場STMの開発②, 中島脩平、川崎巧、山田豊和, 2013年春季応用物理学会、神奈川工科大学、厚木、29.3.2013.

②Fe(110)-whisker 単結晶上のニッケル超薄膜のSTM/STS研究, 川崎巧、山田豊和, 2013年春季応用物理学会、神奈川工科大学、厚木、27.3.2013.

③ Giant magnetoresistance through a single molecule, 山田豊和, SSNS13 (Symposium on Surface and Nano Science 2012), Zaou, yamagata, 15.1.2013.

④コンパクト極低温高磁場STMの開発、中島脩平、川崎巧、山田豊和, 第32回表面科学学術講演会、東北大学、仙台 21.11.2012

⑤Magnetoelectric coupling at metal surfaces: electrical control of iron nano-magnets, T. K. Yamada,^{1,2}, L. Gerhard, T. Balashov, A. Takacs, R. J.H. Wesselink, M. Dane, M. Fechner, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, and W. Wulfhekel^{2,3}, The 21th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS2012)、上海(中国)、復旦大学 25.9.2012

⑥3d磁性金属上に発現するナノ分子・電子スピン表面状態、山岸祐平、芝原文利、山田豊和, 第32回表面科学学術講演会、東北大学、仙台 20.11.2012

⑦Giant magnetoresistance through a single molecule, T. K. Yamada,^{1,2} S. Schmaus,^{2,3} A. Bagrets,^{3,4} Y. Nahas,² A. Bork,² F. Evers,^{3,4} W. Wulfhekel^{2,3}, The 21th International Colloquium on Magnetic

Films and Surfaces (ICMFS2012)、上海(中国)、復旦大学 25.9.2012

⑧フタロシアニン有機分子と3d磁性金属との電子スピン相関の解明, 山岸祐平、芝原文利、川崎巧、Wulf Wulfhekel, 山田豊和, 2012年春季日本物理学会、関西学院大学、27.3.2012

⑨コンパクト極低温超高真空スピン偏極STMの開発, 川崎巧、山岸祐平、Wulf Wulfhekel, 山田豊和, 2012年春季応用物理学会、早稲田大学、15.3.2012

⑩スピン偏極型走査トンネル顕微鏡によるナノ・原子磁性体の電子スピン現象の解明, 山田豊和, 固体物理セミナー、大阪大学基礎工学部、9.11.2012

⑪ STM opens up new nano spintronics: atomic-scale magnetism of nano-magnets, 山田豊和, International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS2012), Nara Prefectural New Public Hall, Nara, 5.10.2012

⑫ Giant magnetoresistance through a single molecule, 山田豊和, 6th International Conference on Scanning Probe Spectroscopy and 4th International Workshop on Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy (SPS'12 & SPSTM-4), Timmendorfer Strand, Baltic Sea(ドイツ), 11.9.2012

⑬ Magneto-electric coupling at metal surfaces: electric field control of iron nano-magnets, 山田豊和, 4th Worldwide Universities Network (WUN) International Conference on Spintronics, University of Sydney, シドニー(オーストラリア) 25.7.2012

⑭第6回日本物理学会若手奨励賞受賞記念講演「スピン偏極型走査トンネル顕微鏡によるナノ・原子磁性体の電子スピン現象の解明」, 山田豊和, 日本物理学会、関西学院大学、25.3.2012

⑮ Spin-polarized STM of single magnetic atoms, single organic molecules, and single magnetic nano-clusters, 山田豊和, SSNS12 (Symposium on Surface and Nano Science 2012), Shizukuishi, Iwate, 10.1.2012.

⑯スピン偏極STMによる金属表面での磁気電気結合の発現 ~電界による鉄ナノ磁石の制御~, 山田豊和, 第31回表面科学学術講演会: シンポジウム “スピント

- ロニクスへ向けた磁性・磁区観察技術の最前線”, Funadori, Tokyo, 15.12.2011.
- ⑰ Magneto-electric coupling at metal surfaces: electric field control of iron nano-magnets, 山田豊和, ISSS-6 (International Symposium on Surface Science 6), Funadori, Tokyo, 14.12.2011.
- ⑱ 走査トンネル顕微鏡が切り拓く新たな未来～原子・分子・量子スピンドバイスの創成～、山田豊和, 大阪電気通信大学第19回エレクトロニクス基礎研究所公開シンポジウム, 9.11.2011
- ⑲ スピン偏極STMによる単一有機分子を介するスピン伝導測定 (Giant magneto-resistance through a single molecule by means of spin-polarized STM), 山田豊和, 日本物理学会: 合同シンポジウム “多彩な表面系における電子輸送現象”, 富山大学, 22.9.2011
- ⑳ STMによる金属表面での磁気電気結合の発現～電界による鉄ナノ磁石の制御～、山田豊和, 名古屋, マイクロビームアナリシス第141委員会名古屋研究会, 16.9.2011
- [21] Magnetolectric coupling at metallic surfaces: electrical control of iron nano-magnets, 山田豊和, International Workshop on Spin Current, 仙台国際センター, 28.7.2011.
- [22] Giant magnetoresistance through a single molecule, T.K. Yamada, S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, A. Bork, F. Evers, W. Wulfhekel, International Symposium on functional Pi-electron systems (F-pi-10), 北京 (中国), 14.10.2011.
- [23] 金属表面での磁気電気結合: 電界による鉄ナノ磁石制御, T.K. Yamada, L. Gerhard, Y. Yamagishi, A. Ernst, I. Mertig, and W. Wulfhekel, 日本磁気学会講演大会 2011, 新潟朱鷺メッセ, 27.9.2011.
- [24] 金属表面での磁気電気結合: 電界による鉄ナノ磁石制御, T.K. Yamada, L. Gerhard, T. Balashov, A. Takacs, R.J.H. Wesselink, M. Daene, M. Fechner, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, and W. Wulfhekel, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学五福キャンパス, 23.9.2011.
- [25] Magnetolectric coupling at metallic surfaces: electrical control of iron nano-magnets, T.K. Yamada, L. Gerhard, T. Balashov, A. Takacs, R.J.H. Wesselink, M. Daene, M. Fechner, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, and W. Wulfhekel, ALC2011(8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 11), Olympic Parktek, ソウル (韓国), 27.05.2011.
- [26] Magnetolectric coupling at metallic surfaces: electrical control of iron nano-magnets, T.K. Yamada, L. Gerhard, T. Balashov, A. Takacs, R.J.H. Wesselink, M. Daene, M. Fechner, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, and W. Wulfhekel, InterMAG2011, Taipei International Convention Center, 台北 (台湾), 29.04.2011.
- [27] 金属表面での磁気電気結合: 電界による鉄ナノ磁石制御, T.K. Yamada, L. Gerhard, Y. Yamagishi, A. Ernst, I. Mertig, and W. Wulfhekel, 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学小白川キャンパス, 31.8.2011.
- [28] Spin polarization vectors of field emitted electrons from apexes of Fe-coated W tips, T.K. Yamada, T. Irisawa, and T. Mizoguchi, ALC2011(8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 11), Olympic Parktek, ソウル (韓国), 26.05.2011.
- [その他]
ホームページ
<http://www.eng.chiba-u.ac.jp/outProfile.tsv?no=1461>
<http://adv.chiba-u.jp/nano/nano-gra/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 豊和 (YAMADA TOYOKAZU)

研究者番号: 10383548

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: