様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２８ 年　 ６ 月 １０ 日現在

機関番号：１７１０２
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2013～2015
課題番号：２５２８７０７７

研究課題名（和文）磁性遷移金属ナノ構造における巨大磁気異方性と保磁力機構の解明

研究課題名（英文）Investigation of giant magnetic anisotropy and coercivity in transition metal magnetic nano structures

研究代表者
中川　剛志（NAKAGAWA, TAKESHI）

九州大学・総合理工学研究科（研究院）・准教授

研究者番号：８０３５３４３１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　13,400,000円

研究成果の概要（和文）：　磁気異方性定数とそれに伴う保磁力は磁性材料の性能を左右する物性値である。本研究では磁性遷移金属単原子層ナノ構造の磁気異方性と保磁力を極限まで高めることを目指し、重金属表面上での鉄、コバルト超薄膜の磁性を研究した。W(112)表面上に鉄およびコバルトを蒸着すると単原子鎖構造が得られた。この原子鎖はバルクの鉄、コバルトに比べ、10～100倍の磁気異方性を示し、3T程度の巨大保磁力を持つ。ナノ構造体、主にナノワイヤの結晶方位を制御することでありふれた3ｄ磁性遷移金属単体（Fe、Co）が高い磁気異方性と保磁力を有することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Magnetic anisotropy and coercivity are important physical properties for magnetic materials. We have investigated Co and Fe single layer nano structure on a heavy metal W surfaces in order to enhance magnetic anisotropy and coercivity. We have successfully prepared single atomic wires of Co and Fe on W(112) surface, which show 10~100 times larger magnetic anisotropy energies compared to those for bulk materials and have giant coercivity of ~3 T. We have revealed that even for common 3d transition metals, Co and Fe, precise control of their nano structures give rise to large magnetic anisotropy and coercivity.

研究分野：表面科学

キーワード：表面　磁性　磁気異方性　磁気円二色性　走査トンネル顕微鏡　保磁力

１．研究開始当初の背景

ナノ構造を原子一層程度まで微細化すると三次元物質から大きくかけ離れた物性を持つことがある。磁気特性もそのひとつであり、例えば三次元では軟磁性材料である鉄を原子一層まで薄くするとバルクの一万倍以上の巨大な磁気異方性と保磁力を持つ超硬磁性材料になる。これは申請者がごく最近明らかにした現象である。小さい鉄ドットほど大きな保磁力を持ち、直径 15 nm の鉄ドットの保磁力は 4.3 T にも達した。高い磁気異方性と保磁力をもつ硬磁性体はハードディスクなどの記録媒体として重要である。記録媒体では微細でかつ安定な磁性材料が求められる。従来、巨大な磁気異方性と保磁力は希土類元素添加による大きな軌道磁気モーメントの整列によりもたらされている。希土類化合物は保磁力が高く、現在主力の $Nd_2Fe_{14}B$ の場合は 2―3 T である。しかし、希土類の希少性や添加による磁気モーメントの低下が問題となっている。さらに高性能な磁石が求められるが、この 20 年間ブレークスルーはない。鉄など３ｄ遷移金属による高性能磁石の出現は常に望まれている。
希土類磁性材料の実際の保磁力は理論値に比べ極端に低い。$SmCo_5$、$Nd_2Fe_{14}B$ は異方性磁場が 20 T 程度にも相当するが、実際の保磁力は 2-5 T 程度に留まる。これらは一般には焼結材であり、いかに微粒子化するかが保磁力性能を高める鍵であるが、すでに限界に達している。磁気異方性を最大限利用すれば 20 T 近い保磁力が実現できるはずであるが、そのためにはナノ構造や表面・界面を利用した単結晶レベルでの精密構造設計が必要となる。

２．研究の目的

磁気異方性定数とそれに伴う保磁力は磁性材料の性能を左右する物性値である。研究目的は磁性遷移金属単原子層ナノ構造の磁気異方性と保磁力を極限まで高めることである。ナノ構造体、主にナノワイヤの結晶方位、磁壁方位を制御して、ありふれた 3ｄ磁性遷移金属単体（Fe、Co、Ni）の磁気特性を制御する。理論上、保磁力の最大値は磁気異方性磁場と等しいが、実際には 1-2 桁小さい。保磁力低下の主な原因は磁壁生成とその伝播による磁化反転機構である。磁壁方向は磁気異方性によりほぼ決まっている。この磁壁方向とナノ構造配向を揃え、磁化反転が磁壁生成を経ずに、コヒーレント（一斉）回転機構により起こるようにする。表面科学的方法により理論値に限りなく近い、巨大な保磁力を持つナノ構造体創生の実験的方法論を確立する。

３．研究の方法

実験はすべて 3×10^{-8} Pa 以下の超高真空チャンバー内にて行った。磁性薄膜試料はタングステン（１１２）および（１１０）表面上の鉄およびコバルトを用いた。磁性薄膜は電子衝撃法により作製した。それらの膜厚は水晶振動子、走査トンネル顕微鏡により評価し、0.1 原子層以下の精度で制御した。試料の蒸着量は W(112)表面もしくは W(110)表面の原子密度を１ML として定義し、１原子層は１ML に相当する。これら蒸着膜の形状は全て走査トンネル顕微鏡観察により評価した。

薄膜の磁性はＸ線磁気円二色性測定(XMCD)により研究した。XMCD は自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光施設 UVSOR-III BL4B にて行った。XMCD は左右円偏光を照射し、その差である円二色性を測定する方法と、円偏光を固定し、試料の磁化方向を反転させて測定する方法がある。今回は後者の方法により XMCD スペクトルを得た。XMCD 測定は最大磁場±6 T にて行った。

４．研究成果

重金属表面上の典型例である Fe/W(110)では非常に高い磁気異方性(1 meV)と保磁力(5 T)が得られることが既にわかっている。しかし、それ以外の表面で高い磁気異方性エネルギーと保磁力が確認された例はない。そこで高い構造異方性と磁気異方性が予想される W(112)上の Fe および Co の磁性を研究した。W(112)表面は図 1(a)に示すように[11-1]方向に溝をもつ、凹凸構造である。この表面上で Fe および Co が一次元的に[11-1]方向に異方的に成長すれば、磁気異方性エネルギーが高く、そして磁壁のできにくい鎖状構造を有すると考えられる。

１）Fe/W(112)の構造と磁性

図 1(b)に STM より観測した W(112)上の単層 Fe の原子構造を示す。Fe は W(112)の溝に配列して吸着し、[11-1]方向に伸びた、異方的な原子鎖構造であった。原子鎖方向の Fe 原子間距離は 2.74Åであり、原子鎖と直交する[1-10]方向の Fe 原子間距離は 4.45Åである。Fe は W(112)上で W と同じ原子間隔で配列しており、いわゆる 1×1 構造をとる。Fe と W のバルクの結晶構造は室温でともに bcc 構造であるが、Fe の格子定数は W より 10%小さい。そのため、W(112)上の Fe はバルクに比べ、[11-1]方向に伸びた構造となっていることが分かる。詳細な結晶構造パラメータは低速電子回折により決定した。

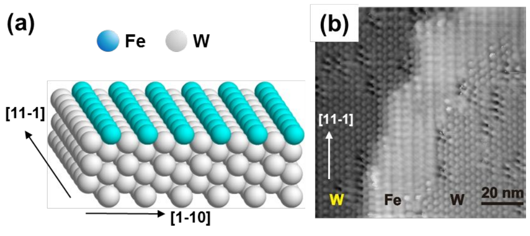

図１(a) W(112)上の単層 Fe 膜の原子モデル。W(112)表面は溝構造であり、Fe はその溝には

まって成長する。(b) 走査トンネル顕微鏡による 単層 Fe/W(112)の原子構造。モデル構造とよく一致していることが分かる。

この Fe の磁性を調べるために、Fe L2,3 吸収端における XMCD 測定を行った。図 2(a)は 0.6ML Fe/W(112)の円偏光 X 線により測定した磁化反転による吸収スペクトル（XAS）である。W からのバックグラウンドもともに示す。Fe L2,3 吸収端では磁化反転により XAS 強度が大きく異なることからこの単層 Fe が強磁性であることが分かる。図 2(b)は XMCD スペクトルである。この XMCD に総和則を適用して、スピン磁気モーメント（ms）および軌道磁気モーメント（ml）を求めたところ、ms ＝ 1.7μ_B、ml＝0.2μ_B となった。バルク Fe は ms ＝ 2.1μ_B、ml＝0.05μ_B B である。これより W(112)上で Fe は W と混成し、スピン磁気モーメントが減少していることが分かる。しかし、軌道磁気モーメントは大幅に増加しており、磁気異方性が大きくなっていることを示唆する。この軌道磁気モーメントの増大は低次元性に起因する。

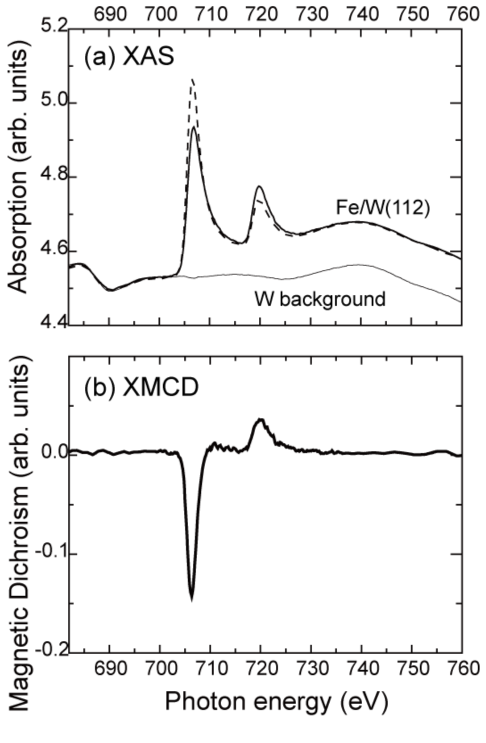

図 2　Fe0.6 ML/W(112)の L2,3 吸収端の XAS と±5 T にて測定した XMCD スペクトル。

磁気異方性および保磁力を磁化曲線より求めた。図 3 は 0.6 ML Fe の磁化曲線で、Fe L3 吸収強度の磁場に対する変化から求めた。表面垂直方向([112])、原子鎖方向([11-1])、同面内で原子鎖と直行方向([1-10])の三方向で磁化曲線を測定した。原子鎖と平行方向に磁場を印加したときの磁化曲線は保磁力約 3 T を示し、この方向が磁化容易軸である。他の二方向はいずれも 5 T でも磁化飽和しないことから、磁化困難軸である。これら磁化困難軸方向に磁化飽和させるにはおよそ 10 T の磁場が必要である。また、磁化困難軸方向の磁化曲線から推定した磁気異方性は 0.6 meV であった。これはバルク鉄（～5μeV）の 100 倍以上の値と大きなものであった。

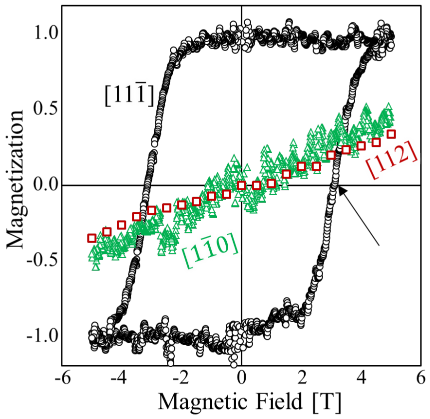

図 3　Fe0.6 ML/W(112)の磁化曲線。磁場は三方向に掛けて磁化曲線を測定している。そのうち、[11-1]方向が磁化容易軸であることがわかり、また大きな保磁力を持つ。

２）Co/W(112)の構造と磁性

コバルトはバルクでも結晶磁気異方性が高い元素としてしられている。Co の磁気異方性は Fe のそれに比べ､10 倍以上大きい。そこで高い磁気異方性が期待できる W(112)上での Co について研究した。

図 4 に Co が 1 層、2 層のときの XAS および XMCD スペクトルを示す｡このスペクトルから、1 層 Co では XMCD が生じないことが明らかであり､Co が強磁性ではないことが分かる｡Co はほとんどの金属表面上にて 1 層でも強磁性を示すことが知られており、この結果は例外的である。

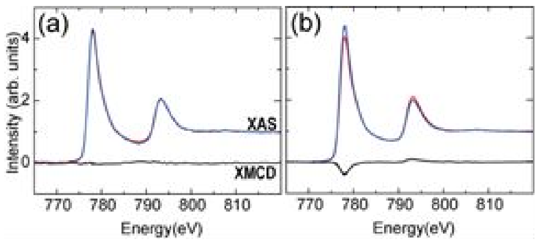

図4　(a)Co 0.6 ML の L2,3 吸収端の XAS と±5T にて測定した XMCD スペクトル。XMCD がないことが分かる。(b)Co1.5　ML の L2,3 吸収端の XAS と±5 T にて測定した XMCD スペクトル。XMCD が生じている。

図 4（b）に Co1.5 ML/W(112)のスペクトルを示す。スペクトルでは XMCD がゼロでないことから、この試料は強磁性であることがわかる。したがって、2 層目の Co は強磁性体であり、1 層目 Co の結果と異なる。一層 Co は基板の W 原子と強く混成しており､Co が強磁性でなくなっている可能性がある。Co-W 間距

離が 2.4Å と剛体球モデルのそれにくらべ8%程度小さいことが構造解析からわかっている。したがって、一層目の Co は基板の W と強く結合することが分かる。

一方、二層目の Co は W とは直接結合することがなく、強磁性を維持できる。また、磁気異方性も大きく、保磁力は約 3 T と大きいことがわかった（図 5）。

一般には重金属基板（今回はタングステン）のスピン軌道相互作用が薄膜磁性の磁気異方性向上に寄与しているので、単層のほうが 2 層以上の場合よりも大きな磁気異方性を示す。Co が W と強く混成することから、単層 Co は強磁性を消失している。基板 W と Co の混成を弱めつつ、スピン軌道相互作用の寄与を失わないような表面処理が望まれる。単層酸化膜を Co、W 間に挿入するなどが考えられる。

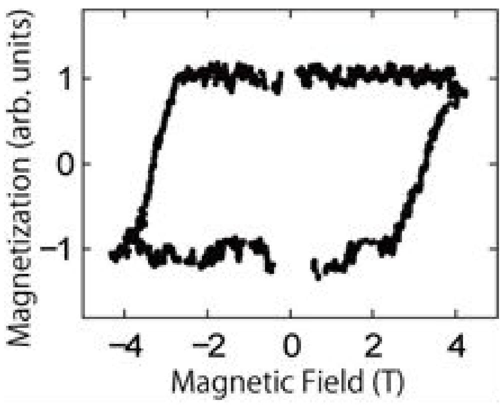

図 5　Co1.5ML/W(112)の面内方向の磁化曲線。磁場は[11-1]方向に掛かっている。大きな保磁力を持つことがわかる。

Fe、Co、いずれの場合も保磁力の大きさは磁気異方性エネルギーから想定される最大値の 40%以下である。40%という値は一般的なバルク、もしくは 10nm 以上のナノ粒子の保磁力/異方性磁場の値とくらべると大きい。磁気異方性定数が大きな理由として、金属磁性原子が鎖状方位に配置しているため形状磁気異方性が高く、更に重金属からのスピン軌道相互作用により、結晶磁気異方性が生じている。しかし、今回、保磁力が磁気異方性の極限に近づけなかった理由として、磁壁を十分に制御できなかったことが考えられる。今後は走査トンネル顕微鏡による磁壁の直接観察を行い、磁壁の方位と鎖状原子の結晶方位の関係についてさらに研究を継続する予定である。

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 7 件）

①M Dąbrowski, TRF Peixoto, M Pazgan, A Winkelmann, M Cinal, T Nakagawa, Y Takagi, T Yokoyama, F Bisio, U Bauer, F Yildiz, M Przybylski, J Kirschner, Oscillations of the Orbital Magnetic Moment due to d-Band Quantum Well States, Physical Review Letters 113, pp 067203(2014)(DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.067203)査読有

② Keitaro Eguchi, Yasumasa Takagi, Takeshi Nakagawa, and Toshihiko Yokoyama、Magnetic Interactions of Vanadyl Phthalocyanine with Ferromagnetic Iron, Cobalt, and Nickel Surfaces、J. Phys. Chem. C, 2014, 118 (31), pp 17633-17637 (DOI：10.1021/jp503851k) 査読有

③ Keitaro Eguchi, Yasumasa Takagi, Takeshi Nakagawa, and Toshihiko Yokoyama, Molecular Orientation and Electronic States of Vanadyl Phthalocyanine on Si(111) and Ag(111) Surfaces, J. Phys. Chem. C, 2013, 117 (44), pp 22843-22851 (DOI: 10.1021/jp406906k) 査読有

④ K. Eguchi, Y. Takagi, T. Nakagawa, T. Yokoyama, Passivating effect of Si(111)-(√ 3x √ 3)Ag and Si3N4/Si(111)-(8x8) buffer layers, Journal of Physics Conference Series, 430, 012129 (2013) [6 pages], (DOI:10.1088/1742-6596/430/1/012129) 査読有

〔学会発表〕（計 26 件）

①高村優，山口功介，水野清義，中川剛志、BCC(112)基板上 Fe および Co の表面構造解析と磁性、日本物理学会 九州支部講演会、2015 年 12 月 5 日、九州工業大学（福岡・北九州）

② T.Nakagawa, Imaging of ferromagnetic ultrathin films using threshold magnetic circular dichroism PEEM, PEEMWorkshop6, 2015 年 11 月 18 日、ヒュンステンテン（ドイツ）

③高村優，山口功介，水野清義，中川剛志、W(112)および Mo(112)上の Co の構造解析、日本物理学会、2015 年 9 月 18 日、関西大学（大阪・吹田市）

④T. Nakagawa, H. Nakano, T. Yokoyama、Non-parallel alignment of Co spins on W(110)、ICMFS2015、2015 年 7 月 15 日、クラクフ（ポーランド）

⑤川島智幸、佐藤 稔久，中川 剛志，水野

清義、Cr 探針を用いたスピン偏極 STM によるナノ磁性体構造の研究、2014/12/6、応用物理学会九州支部、大分大学（大分県・大分市）

⑥山口功介, 川島智幸, 中川剛志, 水野清義、高い保磁力を有する W(112)上鉄原子鎖の研究、日本物理学会、2015 年 3 月 21 日、早稲田大学（東京）

⑦山口功介, 川島智幸, 中川剛志, 水野清義、W(112)上の鉄原子鎖の構造解析および磁性、日本物理学会、2014 年 9 月 9 日、中部大学（愛知県・春日井市）

⑧中野裕仁、中川剛志、江口敬太郎、 高木康多、横山利彦、W(110)基板上における反強磁性コバルト、2014 年 3 月 29 日、東海大学（神奈川県・秦野）

⑨T. Nakagawa, Huge Magnetic Anisotropy and Coercivity of Iron Nano Structures on W(110) Surfaces 、 9th International Symposium on Atomic Level Characterizationsfor New Materials and Devices '13 (ALC13), 2013 年 12 月 5 日, ハワイ（米国）

⑩中野裕仁、中川剛志、江口敬太郎、 高木康多、横山利彦、X 線磁気円二色性による W(110)基板上 Co 超薄膜の磁性研究、日本物理学会秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学（徳島県・徳島）

⑪中川剛志, 高木康多, 横山利彦, T. Methfessel, S. Perkert, H.J. Elmers、巨大保磁力を有する Fe/W(110)の X 線磁気円二色性による研究、九州表面・真空研究会 2013、2013 年 6 月 15 日、福岡大学（福岡県・福岡）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等

６．研究組織
(1)研究代表者
中川剛志（Nakagawa Takeshi）
九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授
研究者番号：８０３５３４３１

(2)研究分担者
なし