

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310093

研究課題名(和文)電気磁気効果を用いたナノスケール金属およびナノ粒子集合体の磁気秩序制御

研究課題名(英文)Control of magnetic ordering of nanoscale metal and nanoparticle assembly by magnetoelectric effect

研究代表者

佐藤 徹哉 (Sato, Tetsuya)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：20162448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円

研究成果の概要(和文)：大きな磁化を持つ強磁性状態を電気磁気効果を用いて制御する手法を2つの観点から研究した。まず、交換増大した金属のフェルミエネルギーを電場により変化させてストナーの強磁性発現条件の境界で磁性制御を行う。この手法にはPdのナノ粒子と超薄膜を用いた。次に、相互作用の強い強磁性ナノ粒子集合体において、ナノ粒子の磁気異方性を電場で変化させ、相互作用と磁気異方性の比を制御して集合体の磁性制御を目指す。この手法には純鉄のナノ粒子集合体を用いた。これより、スピントロニクス分野における磁気応用技術開拓の基礎となるナノ粒子・超薄膜および強磁性ナノ粒子集合体の磁気秩序制御手法に関する多くの知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Control method of ferromagnetic state with large spontaneous magnetization using the magnetoelectric effect is studied from two points of view. First, the magnetic control is performed by changing the Fermi energy of exchange-enhanced metal using electric field at a boundary of Stoner criterion for appearance of ferromagnetism. In this method, nanoparticle and ultra thin film of Pd are used. Next, the ferromagnetic nanoparticle assembly with strong magnetic interaction is magnetically controlled through the change in the ratio of magnetic interaction and magnetic anisotropy by changing the magnetic anisotropy energy of nanoparticle by electric field. In this method, assembly of pure Fe nanoparticles is used. Based on this, much knowledge about method for controlling magnetic ordering of nanoparticle/ultra thin film and ferromagnetic nanoparticle assembly, which becomes a basis of the development of magnetic application technology in the field of spintronics, was obtained.

研究分野：磁気物性工学

キーワード：電気磁気効果 磁気秩序制御 磁気異方性制御 超薄膜 量子井戸 位相散乱シフト 強磁性ナノ粒子集合体 磁気相互作用制御

1. 研究開始当初の背景

電気および磁氣的自由度の結合により生じる電気磁気(ME)効果を利用して電界により物質の磁性を制御する手法は将来のスピン트로ニクスにおける基盤技術の1つとして注目され、多くの研究がなされてきた。この研究には2つの流れがある。すなわち、(a)磁化や磁気異方性などの磁性体に付随する物理量を制御するもの、および(b)物質の磁気秩序を本質的に変化させるものである。

(a)では、複数の強磁的秩序が共存するマルチフェロイック物質を用いた多数の研究に加え、電界による強磁性体の磁気異方性操作(例えば、T. Maruyama et al.: Nature Mater. 4(2009)158.)などが報告されており、これらには消費エネルギーを極限まで低下させた新規磁化制御への利用が期待されている。(b)では、これまで磁性半導体の強磁性転移の制御が中心的課題であり、室温における電界誘起強磁性の発現も報告された(Y. Yamada et al.: Science 332(2011)1065.)。この分野の研究は、半導体デバイスとの整合性を意図して、ほぼ磁性半導体に限定されているが、磁性半導体に大きな自発磁化を期待することは難しく、これは磁気応用の面で制約となる。大きな自発磁化を持つ強磁性状態を電界により制御できるならば、電界を用いて磁化を回転させることなく熱発生を抑えて磁化方向を急速反転させることなどが可能となり(図1)、革新的磁化制御技術の創出が期待される。しかし、明確な理論的根拠に基づいてME効果により大きな磁化の制御を目指す系統的研究はこれまで見られなかった。

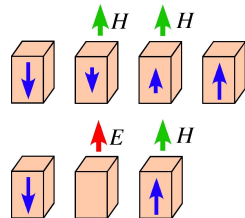


図1. 通常の磁化反転(上)と電界を用いた磁化反転(下)

2. 研究の目的

ME効果を利用して電界により物質の磁気秩序、特に大きな自発磁化を持つ強磁性状態の制御を目指して、2つの観点から基礎研究を遂行した。(1)交換増大した金属のフェルミエネルギー ϵ_F を電界により変化させることでストーナーの強磁性発現条件の境界で磁性制御を目指す。この目的のために強磁性発現の境界に位置するPdのナノ粒子および超薄膜に注目した。(2)相互作用の強い強磁性ナノ粒子集合体において、ナノ粒子の磁気異方性を電界で変化させ、相互作用と磁気異方性の比を制御して集合体の磁性制御を目指す。この目的のために純鉄のナノ粒子集合体を用いた。

磁性材料への強電界の印加を実現するために、強誘電体の分極およびイオン液体に形成される電気二重層を用いた。これにより、ナノ粒子・超薄膜および強磁性ナノ粒子集合体における磁気秩序発現の基礎物理を解明し、それに立脚したスピン트로ニクス分野における革新的磁気応用技術を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)低次元Pdの強磁性発現機構と外場による磁性制御の研究

フリースタンディングPd(100)超薄膜における電気磁気効果の第一原理計算

数原子層のフリースタンディングPd(100)に関する第一原理計算を行い、Pd(100)超薄膜において特定の膜厚において強磁性が発現するメカニズムを議論した。さらに、電界印加によるPd(100)超薄膜の磁性スイッチングの実現性に対する定量的評価を行った。

SrTiO₃基板上にエピタキシャル成長したPd(100)超薄膜のX線磁気円二色性測定

分子線エピタキシー(MBE)法を用いてSrTiO₃(STO)基板上に膜厚3.4nmのPd(100)エピタキシャル超薄膜を作製し、Pd(100)超薄膜に発現する強磁性がPd由来であることを検証するために、PdM_{2,3}吸収端におけるX線吸収スペクトル(XAS)およびX線磁気円二色性(XMCD)の測定を行った。

強磁性Pd(100)超薄膜における自発磁化の膜厚依存性

MBE法により作製したSTO上のPd(100)を大気に曝すことなく石英管に真空封入し、清浄表面を保ったまま磁気測定を行った。これによりPd(100)に生じる自発磁化の膜厚依存性を詳細に調べ、理論計算との比較からPd(100)超薄膜に発現する強磁性の起源を検討した。

斜入射X線散乱回折を用いたPd(100)超薄膜の構造評価

MBE法により作製したSTO上のPd(100)超薄膜に対して、放射光を用いた厳密な構造解析をin-situで行った。逆格子マッピング測定を行うことで面内方向の格子定数を評価し、さらに、Crystal Truncation Rod(CTR)散乱測定の結果に対してモデルフィッティングを行うことで面直方向の格子定数を評価した。

イオン液体を用いたPd(100)超薄膜への電界印加

Pd(100)超薄膜において外場による磁性スイッチングを実現するために、イオン液体を用いた電界印加実験を行った。Pd上にイオン液体を堆積することで電気二重層キャパシタ構造を作製し、Pdへの電界印加を行いながら異常ホール効果測定を行うことで、電気磁

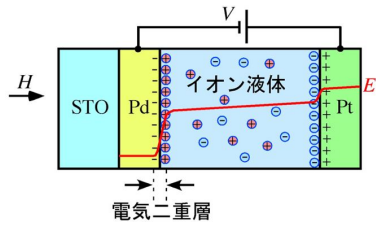


図 2. 電気二重層を用いて強電界を印加する実験系

気効果の観測を試みた(図 2)。

表面吸着に伴う強磁性 Pd(100)超薄膜の磁性変化

強磁性を発現している Pd(100)超薄膜の表面に大気吸着した際の磁気特性の変化を議論した。加えて、溶液堆積法を用いることで Pd 上に自己組織化単分子膜を堆積させ、Pd に電荷移動が生じる際の磁性変化を議論した。

SrTiO₃ 基板の構造相転移に伴う強磁性 Pd(100)超薄膜の磁性変化

Pd の堆積に用いる STO 基板が 105 K で Cubic 構造から Tetragonal 構造に相転移することを利用し、強磁性 Pd(100)超薄膜に基板側から歪みを印加した。STO/Pd 試料において磁化の温度依存性を測定することで、基板界面の構造が変化した際の磁気状態への影響を調べた。

強磁性 Pd ナノ粒子/BaTiO₃ ナノキューブ混合試料における電気磁気効果

強誘電体 BaTiO₃ の分極に由来して発生する電界を用いた強磁性 Pd ナノ粒子の磁性制御を目指した。化学的手法により作製した Pd ナノ粒子/BaTiO₃ ナノキューブ混合試料において、BaTiO₃ ナノキューブのキュリー温度の上下で分極の有無に伴う Pd ナノ粒子の磁性変化を調べた。

(2)強い双極子相互作用の生じたナノ粒子分散系における電気磁気効果

薄層状 Fe ナノ粒子集合体における超強磁性転移の観測

Fe ナノ粒子集合体において観測される磁気転移を詳細に特徴付けるために、交流非線形磁化率の臨界挙動から臨界指数を見積もった。ディップコート法により Fe ナノ粒子を基板上に薄膜状に堆積させた集合体を作製し、試料の面内方向に交流磁界を印加し、交流非線形磁化率の温度依存性測定を行った。

Fe-MgO グラニューラー薄膜における磁気特性の電気測定

MgO でコートした Fe ナノ粒子に電界印加を行い磁気異方性を変化させ、ナノ粒子集合体の磁性制御を行うことを試みたが、Fe の酸化を防ぐことが困難であったことから、Fe

ナノ粒子集合体中の粒子間に働く磁気相互作用を電氣的に変調することで磁性を制御することを試みた。高周波スパッタにより Fe-MgO グラニューラー薄膜を作製し、薄膜中の Fe 粒子間にトンネル交換相互作用が生じた際の磁気特性を評価するために、電気測定により磁気抵抗(MR)比を求めた。

4. 研究成果

(1) 低次元 Pd の強磁性発現機構と外場による磁性制御の研究

フリースタンディング Pd(100)超薄膜における電気磁気効果の第一原理計算

Pd(100)における強磁性発現には、 ϵ_F 付近に現れる *d* 電子由来のフラットバンドが本質的に重要であり、そのバンドと ϵ_F の位置関係が Pd の膜厚に対して敏感に変化することによって Pd 膜厚に依存して振動的に強磁性が発現することを見出した。これに加えて、電界印加により電荷移動を誘導してバンドと ϵ_F の位置関係を変調することで、Pd(100)超薄膜の磁性が制御可能であることを示した(図 3)。

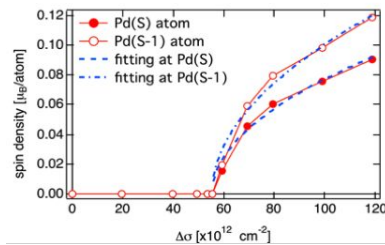


図 3. (100)Pd 薄膜の電荷引抜量 $\Delta\sigma$ とスピン密度

SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル成長した Pd(100)超薄膜の X 線磁気円二色性測定

STO 上に堆積された膜厚 3.4 nm の Pd(100)超薄膜の XAS スペクトルを図 4 に示す。Pd の M_3 (~530 eV)と M_2 (~560 eV)付近に Pd に由来したピークが存在する。図 5 に示す XMCD スペクトルには Pd M_3 吸収端に明瞭なピークが観測されており、これは Pd 自体が磁気モーメントを有することを示すものである。この結果から、(100)配向した Pd 超薄膜には Pd 由来の強磁性を発現することが示された。

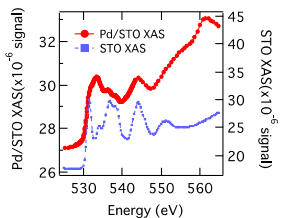


図 4. STO/Pd(100) の XAS

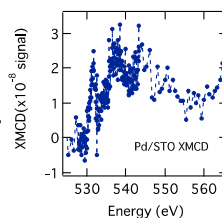


図 5. STO/Pd(100) の XMCD

強磁性 Pd(100)超薄膜における自発磁化の膜厚依存性

図 6 に様々な膜厚の Pd(100)超薄膜の磁化曲線を示す。膜厚 3~4 nm 程度の Pd(100)は自発磁化を有するが、10 nm の薄膜は非磁性である。この自発磁化の値を膜厚に対してプロットすると(図 7)、Pd(100)は膜厚に依存して振動的に強磁性を発現することが分かる。また、その振動周期は二次元量子井戸(QW)モデルに基づく計算と一致することから、Pd(100)ではQW 状態に由来して強磁性が発現することが示唆された。

QW 状態は基板/薄膜界面の電子状態に非常に敏感であることから、STO/Pd 界面のポテンシャル障壁を変調することで磁性制御を実現できる可能性を見出した。

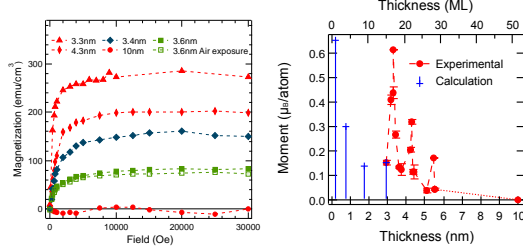


図 6. Pd(100)超薄膜の磁化曲線 図 7. Pd(100)の自発磁化の膜厚依存性

斜入射 X 線散乱回折を用いた Pd(100)超薄膜の構造評価

逆格子マッピング測定の結果、STO 上に堆積された膜厚 3.1 nm の Pd(100)超薄膜の面内方向に、格子ミスマッチに由来する 0.2% 程度の格子定数の膨張が観測された。また、00 ロッドにおける CTR 散乱測定の結果、Pd の面直方向格子定数がバルク値と比べて 2.3% 程度膨張していることが分かった(図 8)。Pd における格子定数の膨張は強磁性の発現に有利に働くことを考慮すると、今回の結果は Pd(100)超薄膜では強磁性が発現するように自発的に歪みが生じることを示唆する。

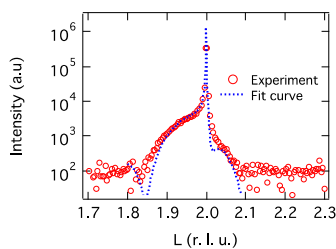


図 8. Pd(100)薄膜の CTR 散乱プロファイル

イオン液体を用いた Pd(100)超薄膜への電界印加

イオン液体により電界を印加した際の Pd(100)超薄膜の異常ホール効果測定結果を図 9 に示す。電圧の ON/OFF に対してホール抵抗が変化する。これは Pd(100)超薄膜に電荷変化が生じたことにより磁性が変化したことを示唆する結果である。しかし、今回の試料では Pd 表面が直接イオン液体に触れる

ため Pd 超薄膜の特性に不安定さが残ることから、電圧印加に伴う磁性変化を確認できたとの最終的結論を得るには至らなかった。

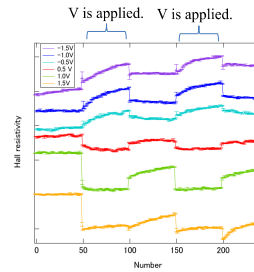


図 9. ゲート電圧印加によるホール抵抗の変化

表面吸着に伴う強磁性 Pd(100)超薄膜の磁性変化

強磁性を発現する Pd(100)超薄膜を大気暴露または表面にオクタドデカンチオール単分子膜を吸着させた際の自発磁化と膜厚の関係を図 10 に示す。清浄表面の状態と比較して、表面に吸着物質が存在する際には磁化のピーク膜厚が Pd 0.5 原子層程度低膜厚側にシフトする。これは、吸着物質と Pd の間での電荷移動等により QW 状態が変調されて磁性が変化したことを示唆し、Pd(100)超薄膜の磁性の可制御性を支持するものである。

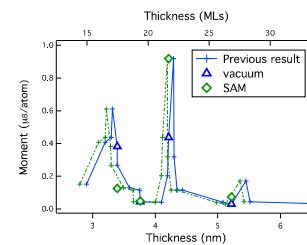


図 10. 表面吸着が生じた際の Pd(100)超薄膜の磁性変化

SrTiO₃ 基板の構造相転移に伴う強磁性 Pd(100)超薄膜の磁性変化

STO 上の強磁性 Pd(100)超薄膜の磁化は、STO の構造相転移温度付近で変化を示すことが分かった(図 11)。この挙動は温度サイクル毎に異なり、これは STO/Pd 界面構造の不可逆的变化に起因するものと考えられる。この磁化変化は、STO/Pd 界面構造の変化に伴って基板界面近傍の Pd 層がデッドレイヤーになり Pd(100)の有効膜厚が減少し、Pd の QW 状態に変化が生じたことを示唆する。

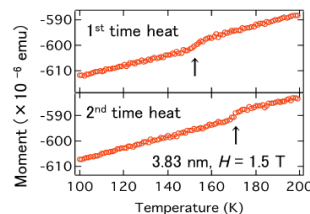


図 11. STO 相転移の際の Pd の磁化変化

強磁性 Pd ナノ粒子/BaTiO₃ ナノキューブ混合試料における電気磁気効果

Si 基板上に堆積した Pd ナノ粒子/BaTiO₃ ナノキューブ混合試料について磁化の温度依存性測定を行った結果、BaTiO₃ の相転移温度付近において Pd ナノ粒子単体とは異なる磁化変化が観測された。この磁気特性変化は不明瞭であり、誘電分極に伴う電界の変化が磁性変化の起源であると特定するには至らなかったが、強誘電体相転移と磁気相転移が結合した人工的なマルチフェロイック材料創生の可能性を見出した。

(2) 強い双極子相互作用の生じたナノ粒子分散系における電気磁気効果

薄層状 Fe ナノ粒子集合体における超強磁性転移の観測

交流磁化率の線形成分において 300 K 付近にピークが観測され、また第 2 高調波成分と第 3 高調波成分はともに 315 K に臨界挙動と考えられるピークを示した。各磁化率から見積もられた臨界指数 γ は強磁性転移で報告される値と近く、これより Fe ナノ粒子集合体は超強磁性相へ転移することが強く示唆された。これは、磁性ナノ粒子間に双極子相互作用のみが働く系で超強磁性が見出された初めての例である。

上記結果を基に、Fe ナノ粒子集合体の磁気相図を作成した(図 12)。これより超強磁性発現に必要なナノ粒子の磁気異方性エネルギーと磁気双極子相互作用の比が推定され、ME 効果により磁気異方性を変化させて磁気相転移を誘導する上での定量的評価を行った。

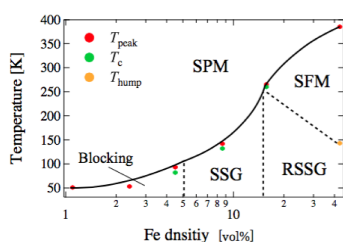


図 12. Fe ナノ粒子の磁気相図

Fe-MgO グラニュラー薄膜における磁気特性の電気測定

Fe-MgO グラニュラー膜 (Fe:Mg = 57:43) は室温では超常磁性を示すが、MR 比を測定すると、低磁場領域において MR 比が磁場に対して変化しない挙動が観測された(図 13)。この挙動は、電気測定の際に Fe 粒子間にトンネル交換相互作用が働いたことに起因して超強磁性秩序が発現したことを示唆する。これより、トンネル交換相互作用を用いて電氣的にナノ粒子集合体の磁気秩序の変調を実現することが可能であるとの知見を得た。

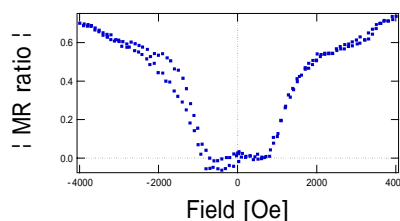


図 13. MR 比の印加磁場依存性

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 3 件)

S. Sakuragi, T. Sakai, S. Urata, S. Aihara, A. Shinto, H. Kageshima, M. Sawada, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Sato, Thickness-dependent appearance of ferromagnetism in Pd(100) ultrathin films, *Physical Review B* 査読有, Vol. 90, Iss. 5, 2014, pp. 054411/1-5.

DOI : 10.1103/PhysRevB.90.054411

Kosuke Hiroi, Hiroaki Kura, Tomoyuki Ogawa, Migaku Takahashi and Tetsuya Sato, Magnetic ordered states induced by interparticle magnetostatic interaction in α -Fe/Au mixed nanoparticle assembly, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 査読有, Vol. 26, Iss. 17, 2014, pp. 176001/1-7.

Shogo Aihara, Hiroyuki Kageshima, Tomohiro Sakai and Tetsuya Sato, First-principles study of charging effect on magnetism of Pd (100) ultrathin films, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 112, No. 7, 2012, 073910/1-7.

DOI : 10.1063/1.4757409

[学会発表](計 16 件)

櫻木俊輔、小川智之、田尻寛男、佐藤徹哉、SrTiO₃ 上の Pd(100)超薄膜の磁気特性と構造相転移の関係、日本物理学会 第 70 回年次大会、平成 27 年 3 月 21 日、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区)

系谷良、近藤剛、櫻木俊輔、佐藤徹哉、Nb:SrTiO₃ 上に積層した Pd(100)超薄膜の電圧インカに対する磁性変化、日本物理学会 第 70 回年次大会、平成 27 年 3 月 21 日、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区)

櫻木俊輔、佐藤徹哉、Pd(100)超薄膜の量子井戸状態に起因する強磁性とその応用、平成 26 年度東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究「微小領域が司る新規なスピン・電子・光機能の探索」講演会、平成 27 年 3 月 20 日、東京工業大学すずかけ台キャンパス(神奈川県横浜市)

櫻木俊輔、田尻寛男、新井悠平、石川創一郎、河野真、佐藤徹哉、Pd(100)超薄膜に生じる基板に起因した歪みの磁性への影響、日本物理学会 2014 年秋季大会、平成 26 年 9 月 8 日、中部大学春日部キャンパス(愛知県春

日井市)

櫻木俊輔、田尻寛男、佐藤徹哉、基板相転移に伴う強磁性 Pd(100)超薄膜の磁性の変化、日本磁気学会 第 38 回学術講演会、平成 26 年 9 月 4 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

石山敦之、佐藤徹哉、電界により誘導される磁気相転移の観測に向けた α -Fe/MgO ナノ粒子集合体の作製、日本磁気学会 第 38 回学術講演会、平成 26 年 9 月 2 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

櫻木俊輔、新戸陽、廣井孝介、藏裕彰、小川智之、佐藤徹哉、表面吸着に伴う強磁性 Pd(100)超薄膜の磁性の変化、日本物理学会第 69 回年次大会、平成 26 年 3 月 27 日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

神林宏明、廣井孝介、藏裕彰、小川智之、佐藤徹哉、強い磁気双極子相互作用を有する Fe ナノ粒子集合体が示す粒子間磁化配列、日本物理学会 第 69 回年次大会、平成 26 年 3 月 27 日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

櫻木俊輔、近藤剛、佐藤徹哉、沢田正博、生天目博文、谷口雅樹、(100)配向した Pd 薄膜の膜厚に依存した磁性 II、日本物理学会 2013 年秋季大会、平成 25 年 9 月 25 日、徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)

神林宏明、廣井孝介、藏裕彰、小川智之、佐藤徹哉、磁気双極子相互作用の強い鉄ナノ粒子集合体の示す粒子磁化配列イメージング観察、第 37 回日本磁気学会学術講演会、平成 25 年 9 月 5 日北海道大学工学部(北海道札幌市)

櫻木俊輔、佐藤徹哉、沢田正博、生天目博文、谷口雅樹、強磁性を発現した Pd(100)薄膜の膜厚に依存した磁性、第 37 回日本磁気学会学術講演会、平成 25 年 9 月 5 日北海道大学工学部(北海道札幌市)

櫻木俊輔、坂井智洋、佐藤徹哉、(100)配向した Pd 薄膜の膜厚に依存した磁性、日本物理学会 第 68 回年次大会、平成 25 年 3 月 29 日、広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

廣井孝介、藏浩彰、小川智之、高橋研、佐藤徹哉、強い粒子間磁気双極子相互作用を有する薄膜状粒子集合体の磁性 II、日本物理学会 第 68 回年次大会、平成 25 年 3 月 26 日、広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

神林宏明、廣井孝介、藏浩彰、小川智之、高橋研、佐藤徹哉、強い磁気双極子相互作用を有する強磁性ナノ粒子集合体が示す粒子間磁化配列の磁気イメージング観察、日本物理学会 第 68 回年次大会、平成 25 年 3 月 26 日、広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

坂井智洋、影島博之、佐藤徹哉、第一原理計算による Pd 超薄膜の電子構造及び磁気特性の検討、日本物理学会 第 68 回年次大会、平成 25 年 3 月 26 日、広島大学東広島キャン

パス(広島県東広島市)

坂井智洋、櫻木俊輔、影島博之、佐藤徹哉、Pd 超薄膜の磁性の層数依存性、日本物理学会 2012 年秋季大会、平成 24 年 9 月 18 日、横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県横浜市)

〔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〕
学科および研究室ホームページ
学科：<http://www.appi.keio.ac.jp/>
研究室：<http://www.az.appi.keio.ac.jp/satohlab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 徹哉 (SATO, Tetsuya)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：20162448

(2)研究分担者

藤原 忍 (FUJIHARA, Shinobu)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：60276417

牧 英之 (MAKI, Hideyuki)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号：10339715

(3)連携研究者

なし