最近の研究

電界による鉄ナノ磁石制御: 金属表面での磁気電気結合

山田豊和*

1. はじめに

鉄は旧史以来,人類の文明発展に欠かすことのできない物 質の一つである.鉄の持つ優れた強度は武器や高層建築物の 材料として広く利用されてきた.鉄に炭素等を混ぜることで 鋼とし,さらに強度・耐久性が増す.さらに,鉄が磁石であ る事も人類の文明発展において重要な役割を担ってきてい る.中世では鉄磁石が地球の作る磁場を感じることを用いて 方位磁針ができ大航海時代が幕開いた.現代社会において も,鉄を含んだ磁石はモーターや磁気記録材料として幅広く 利用されている.

我々の身近にあるバルクの鉄(数百ナノメートル以上の大 きさの塊)は、丈夫で安定な体心立方(bcc)構造を持ち、且 つ強磁性である.しかし、その大きさをナノメートルスケー ルまで小さくすると鉄は新たな相図を持つ.特に本解説で紹 介する鉄ナノ磁石は2つの相を持つ:bcc強磁性相と面心立 方(fcc)層間反強磁性相.我々は原子分解能イメージングお よび電子スピン分光が可能なスピン偏極走査トンネル顕微鏡 (STM)を用いて鉄ナノ磁石の原子構造と磁気構造を探り、

電界を用いて bcc-fcc 相転移 (Kurdjumov-Sachs パス)を制 御できることを実証した.金属表面で初めて磁気電気結合が 存在することを確認した.次世代の電界式・磁気記録材料へ の応用が期待できる.

2. バルク鉄 bcc-fcc 相転移

鉄は大気圧下・室温において安定した bcc 強磁性 α相で ある.しかし加熱すると相転移を起こす.キュリー温度であ る 1043 K から 1185 K の間において非磁性相となり β 相と 呼ばれる.1185 K 以上に加熱すると fcc 相に転移する.γ 相と呼ばれる⁽¹⁾.

fcc相を室温において研究するための手法として急冷法が ある.1185K以上に鉄を熱し,急速に室温まで冷やすこと で原子拡散や相転移に伴う原子のずれが抑制され完全な bcc 構造に戻ることなく準安定な bct や fct 構造へ転移する.こ れがマルテンサイト転移である.fcc から bcc への相転移で の原子構造の連続的な変化を,単純な正方晶の変形メカニズ ムで1924年に説明したのが Bain である⁽²⁾.図1(a)に Bain パスの原子構造モデルを示す.fcc 結晶中に bcc ユニットセ ルを決める(青球).図1(a)が示すように,今2軸に約21% 縮め xy 軸方向に約12%広げる.Bain パスでは,ずれる際の fcc と bcc の結晶方位関係は単純で,面fcc {100}と bcc {100}が平行,方位 fcc <100>と bcc <110>が平行であればよ い.しかし,実験よりこのような原子の連続的変位は確認さ れていない.

より現実的な相転移に伴う原子構造変位を説明するのが Nishiyama-Wassermann パスである(図 1(b))⁽²⁾⁽³⁾. 灰色面 は fcc{111}と bcc{011}面である. Nishiyama-Wassermann パスでの結晶方位関係は,面 fcc{111}と bcc{110}が平行, 方位 fcc<112>と bcc<110>が平行である(bcc<100>と fcc <110>も平行). この転移は2ステップで理解できる.まず 面 fcc{111}を固定し隣り合う2つの fcc{111}面が反対向き にずれる.その際,{111}面中の fcc<112>方向で,さらに {111}から19.5°の方向へずれる(図 1(b)中の赤矢印方向). 方位 fcc<112>と bcc<110>(図中ダッシュ矢印方向)に変位は ない.つづいて緩和がおこり拡大または縮小して安定な原子 密度をとる.

さらにもう一つのbcc - fcc相転移パスがある. Kurdjumov-Sachsパスである $(図1(c))^{(2)(3)}$.この転移は

* 千葉大学特任准教授;大学院融合科学研究科(〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Electric Field Control of Iron Nano-magnets: Magneto-electric Coupling of Metal Surfaces; Toyo Kazu Yamada (Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, Chiba)

Keywords: iron, magnet, electric field, scanning tunneling microscopy, magnetoelectric coupling 2012年2月26日受理



図1 母体となる fcc と bcc マルテンサイト相の結晶方 位関係性⁽²⁾⁽³⁾. (a) Bain パス, (b) Nishiyama-Wassermann パス, (c) Kurdjumov-Sachsパス.

Nishiyama – Wassermann パスと似ているが異なる. Kurdjumov–Sachs パスでは,面fcc {111}とbcc {110}は Nishiyama–Wassermann パスと同様に平行であるが,方位 fcc $\langle 110 \rangle$ とbcc $\langle 111 \rangle$ が平行となる.このパスでも面fcc {111}を固定し隣り合う2つの {111}fcc 面が反対向きにずれ る.その際, {111}面中のfcc $\langle 112 \rangle$ 方向で,さらに {111}か ら19.5°の方向へずれる (図1(c)中の赤矢印方向)のだが,方 位 fcc $\langle 110 \rangle$ とbcc $\langle 111 \rangle$ の変位が無いようにするため,bcc $\langle 100 \rangle$ とfcc $\langle 110 \rangle$ は5.26°ずれることになる.

3. 鉄ナノ磁石(Kurdjumov-Sachs パス)

上述のように鉄の bcc-fcc 相転移過程は古くから最近に至るまで研究されてきた.バルク鉄の fcc 相を室温で研究するには、急冷法の利用や、圧を加える必要がある.しかし、ナノスケールでは対称性の崩れより室温でも安定にfcc相が存在できる.特に本研究で用いた fcc 銅(111)単結晶上に成長させた鉄ナノ磁石は、1つの鉄ナノ磁石中に bcc と fcc の異なる2つの相が同時に共存する⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾.

鉄ナノ磁石は次のように作成した.まず,超高真空チャン バー内で,原子レベルで平坦(原子テラス幅50-100 nm)か つ清浄なfcc銅(111)基板を作成した.この基板上に鉄を0.2 原子層分蒸着し鉄ナノ磁石を作成した.超高真空を破ること なく走査トンネル顕微鏡(STM: Scanning Tunneling Microscopy)に試料をセットし観察および分光測定を行っ た.図2(a)に鉄ナノ磁石のSTM像(77×60 nm²)を示す. 黒く見えているのが原子レベルで平坦な銅(111)面である. 一つの三角形の鉄ナノ磁石は,大きさ約20 nm 高さは約0.4 nm(2原子層分)である.三角形の中央部分は低く,へりに 近い部分は高く見えている.STM像より高低差は15±5 pm ある.図2(a)中の赤い四角で囲った境界部分を拡大する と図2(b)に示すように鉄原子配列が確認できる.図2(b)中 の赤線は境界を示す.この境界を挟んで鉄原子の並びが僅か に変化していることが分かる.青丸の原子はfcc相,オレン



図2 (a) STM 形状像(77×60 nm²).右上図は1つの 島の拡大図.(b)図(a)中赤い四角で囲った領域 の鉄原子像.青丸はfcc配列,オレンジ丸はbcc 配列.直線は境界を示す.(c)-(e) fcc-bcc相転 移のモデル図.青丸はfcc,オレンジ丸はbcc転 移を示す.○が表面層の原子,●が界面相の原 子,黒線が境界を示す.(c)すべての領域がfcc の場合.(d)fcc[ī2ī]方向,面から19.5度の角度 で,境界右の領域の表面原子がずれる.3回対称 サイトから2回対称サイトへずれ,高さも12 pm高くなる.(e)図(d)のずれの後,面内方向に 緩和する.fcc[ī10]方向にずれfcc[ī12]方向に 広がる.

ジ丸の原子は bcc 相にあたる.

この鉄ナノ磁石中の bcc-fcc 相転移は Kurdjumov-Sachs パスで説明できる⁽⁴⁾⁽⁵⁾. 図 2(c)-(e)は鉄原子配列モデルを 示す. 黒線は境界部分を示す. 図 2(c)のモデルは全てが fcc 相の場合である(111)面が表れている. この場合は境界を挟 んで変化は無い.

境界右側の原子を Kurdjumov–Sachs パスに従って転移さ せていく.まず図 2(d) が示すように fcc{111}面の原子を, fcc[$\bar{1}2\bar{1}$]方向でさらに19.5°上向きにずらす.この原子変位 を STM 像中では,表面鉄原子位置が3回対称サイトから2 回対称ブリッジサイトへ移動したことで確認できる.つまり fcc 領域よりも原子位置が高くなるのである(15 ± 5 pm,図 2(a)参照).次に,図2(e)が示すように面内方向に緩和させ る. 但し, 方位 fcc<110>と bcc<111>は平行を保つ. 銅下地 が鉄原子の緩和の動きを邪魔することで理想的な bcc 構造 にはならず, 歪んだ bcc 構造となる. 結果として理想的な bcc の c/a は1.424であるが, 方位 fcc[110]と fcc[112]方向 に原子はずれ c/a=1.505となる. この歪んだ bcc 構造によ り方位 fcc[011]と bcc[111]の角度不一致は7.2°となる. な ぜ歪んだ bcc 構造をとるのだろうか. 無理に理想的な bcc (110)構造を形成すると鉄原子の上に鉄原子がくるようなサ イトが生じる. あえて微小なミスアライメントをとることで うまく界面の鉄原子層のハローサイトに表面層の鉄原子がの り, エネルギー的に準安定となっている. また bcc-like な ドメインが大きくなるほどエネルギー不安定度は増す. その ため, ドメインはある大きさで原子位置変位をおこし fcc 相 に戻ってしまう. bcc ドメインの大きさが数 nm に限定され るのはそのためである(図 2(a)参照).

4. 鉄ナノ磁石の磁気相

鉄の磁性は室温・大気圧では強磁性であるが、第一原理計 算によればバルク鉄 fcc 相では強磁性が不安定になると示唆 されている⁽⁷⁾.では、どのような磁性を持つのか.非磁性、 反強磁性、非線形磁気結合など様々な可能性がある.我々は 銅(111)上の鉄ナノ磁石の bcc-fcc 相の磁性を探った.実験 手法として 0.4 nm の磁気分解能を有するスピン偏極 STM (STM 磁気イメージング)を使用した⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾.bcc と fcc 領域 の磁性を探るために STM 電子スピン分光を行い、図3に示 すようにフェルミ準位近傍±1 eV のマイノリティスピン電 子状態密度を測定した.fcc 領域では3つの状態密度ピーク を確認した(図3(a),(b)).bcc 領域では占有状態に1つのピ ークを確認した(図3(c)).わずかな原子構造のずれにより



図3 実験で得られたトンネル微分伝導曲線をそのト ンネル関数で規格化することで得られた鉄表 面・局所電子状態密度と計算により得られた局 所電子状態密度.(a),(b)fcc領域.(c)bcc領 域.(a),(c)表面層と界面相が強磁性結合してい る場合.(b)表面層と界面相が反強磁性結合して いる場合.dsは表面層と界面相の距離,dcuは下 地銅(111)の原子層間距離. 電子スピン状態が大きく変化していることがわかる.また, 磁気イメージングの結果からbccとfccの各々の領域内で は,各原子間で磁気コントラストが検出されなかったことか ら,各領域内の原子磁気モーメントは同じ方向を向いている ことを確認した[†].つまり,面内方向に各鉄原子は強磁性結 合している.

実験より得られた電子状態密度を第一原理計算により再現 する事でより詳細に磁気構造を解明することができた⁽⁶⁾.図 3(a)は fcc 領域において表面層と界面層の間で強磁性結合し ていると仮定した場合の計算結果である.一番上に実験で得 られた電子状態密度を示す.強磁性結合 fcc モデルではフェ ルミ準位上の真空準位にピークが1つ確認できる.異なる 曲線は,表面層と界面層の距離(d_s)を変えた際,電子状態密 度がどのように変化するかを示している.d_{Cu}は下地の銅基 板の層間距離である.明らかなのは,計算結果と実験結果が 不一致な事である.つまり fcc 領域の表面層と界面層は強磁 性結合していないことを示す.

そこで、fcc 領域の表面層と界面層が反強磁性結合しているモデルを立て計算を行った.結果を図3(b)に示す.一番上の実験結果にあう計算結果をみると、 $d_s/d_{Cu}=0.96$ で顕著な3つのピークが出現し実験結果と一致した.このことから、fcc 領域で表面層と界面相の層間距離は200 pmであり層間反強磁性と判明した⁽⁶⁾.

最後に bcc 領域の磁性を同様にして探った.表面相と界 面相は強磁性結合しているモデルをたてた.図3(c)に結果 を示す.一番上の実験結果が示すようにフェルミ準位下の占 有状態に顕著なピークが1つある.これと計算結果を比較 すると $d_s/d_{Cu}=1.02$ の時ピークを再現できた.bcc 領域で表 面層と界面相の層間距離は 212 pm であり強磁性と分かっ た⁽⁶⁾.この計算と分光実験の解析から bcc と fcc 領域の高低 差は 12 pm と求まる.この結果は STM 像から得られた高 低差 15±5 pm と一致する.

5. 電界による鉄ナノ磁石 bcc-fcc 相転移制御

我々はこの鉄ナノ磁石内に存在する強磁性 bcc と層間反 強磁性 fcc 相の間の Kurdjumov–Sachs パスを電界により制 御できることを発見した(図 4, 図 5)⁽⁶⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

まず計算より強電界(1GV/m)中において安定となる相を

^{*} STM 分光イメージングにおいて、分光像にコントラストを生じる要因には以下の4つがある.(1)場所により異なる局所電子状態密度も持つ.(2)場所により異なる仕事関数を持つ.(3)場所により各原子のスピン磁気モーメント(方向または大きさ)が異なる.(4)場所により異種元素がある.鉄ナノ磁石の分光像を測定した結果,bccとfcc領域の間でコントラストを得た.しかし、このコントラストの要因は上記の(1)(2)(3)の3つがあてはまり、スピン磁気モーメントによるものであるか判断できなかった.しかし、それぞれの相の領域内で、もしコントラストが観察されればそれは要因(3)による磁気コントラストであるとすぐに判断できる.実験の結果、各領域内で磁気コントラストは確認できなかった.つまり、bcc・fccの各領域内の表面鉄原子のスピン磁気モーメントの向きは同じであることが分かった.この事は理論計算の結果からも裏付けされた.



図4 電界中での鉄ナノ磁石の相図(計算)⁽⁶⁾.(a),(b) 銅2原子層の上に鉄2原子層と真空層に対して (a)正電界と(b)負電界を印加した際の規格化電 荷密度分布図.(c)鉄表面層のエネルギー分布 図.横軸がfcc位置からの変位.縦軸が表面層と 界面相の距離.fcc鉄に電界を印加するとまず面 直方向に広がり面内方向に緩和してbcc相への 転移を矢印は示す.(d),(e)縦軸にエネルギー分 布,横軸に面内原子変位距離をとったもの.(d) 負電界と(e)正電界をかけた場合.負電界では bcc相(オレンジ線)が安定となる(d).正電界 ではfcc相が安定となる(e).

探った.図4(a),(b)は規格化電荷密度分布図である.赤い ほど高い電荷密度を示す.原子核が最も高くなっている.下 から銅(111)原子層,鉄2原子層,真空絶縁層がある.鉄原 子核位置の矢印は磁気モーメントを示す.

エネルギー的に最も安定な状態を計算した所,正電界では fcc 層間反強磁性相(図4(a)),負電界では bcc 強磁性相(図 4(b))と求まった.異なる極性の電界をかけることで安定相 が異なるのだから電界を利用した相転移が可能であると考え られる.計算より実際に起こりうる相転移パス (Kurdjumov–Sachsパス)を考える.

図4(c)は電界を印加しない場合の鉄ナノ磁石のエネルギー相図である.縦軸に層間距離,横軸がfcc構造からの面内 距離の変位を示す.変位距離が増えるに従いbcc構造へ近 付く.赤い色ほどエネルギーが低いことを示す.図4(c)よ りfcc相が最も安定であることがわかる.bcc相もローカル ミニマムとして存在している.Kurdjumov-Sachsパスに従ってfccからbccへ相転移させるには,fcc構造がまず面直 方向に広がりその後面内距離の緩和を経てbcc構造に移る (図中矢印).電界がない場合のbccとfcc相の間のバリアの



 図5 STM 電界パルスによる微小エリアの相転移制 御⁽⁶⁾. (a)-(c)鉄ナノ島のヘリ近くにおいて約1×10 nm 領域だけを選択的に相転移させた.丸印 位置に STM 探針を移動し電界パルスを加えた. fcc (a)が bcc へ(b)転移し,再びもとに戻った (c). (d),(e)は1つの鉄ナノ磁石を完全に fcc か ら bcc へ電界パルスを用いて相転移した場合の 実験結果.(f)正と負の電界パルスを時間軸に対 して交互に印加することで bcc-fcc 相転移が制御 できた.

高さは約160 meV である.

電界をかけた場合に, bcc と fcc 相のエネルギーバランス がどう変化するかを計算した.その結果,正・負を問わずに 相間バリアが大きく減衰することが分かった.つまり電界を かけることで Kurdjumov-Sachs 転移が誘起できる.図4 (d)は負の電界をかけた場合である.bcc 相が非常に安定と なる.fcc 相は 100 meV 以上高くなり不安定相となる.結 果として,ほぼバリアなしで fcc→bcc 相へ転移できる.図 4(e)は正の電界をかけた場合である.fcc 相(青線)が最も安 定となることがわかる.bcc→fcc 相へのエネルギーバリア 高さは約 30 meV であり,正電界で容易に bcc→fcc 相転移 が可能なことを示唆する.逆に fcc→bcc 相へのエネルギー バリア高さは約 60 meV となり相転移しにくい.

電界による鉄ナノ磁石の bcc-fcc 相転移制御を実験により 実証した.結果を図5に示す.図5(a)は、三角形の鉄ナノ 磁石(鉄島)の角付近である.島の中の低く見えている部分が fcc 相である.赤丸印の位置に STM 探針をセットし+5.5 GV/mの正の電界パルス(60μ 秒幅)をかけた.その後全く 同じ領域を観察すると、図5(b)に示すように約1×10 nm² の領域だけが fcc→bcc 相転移し高くなったことがわかる. 再び赤丸印位置に針をセットし今度は-5.5 GV/m の負の電 界パルスをかけた.同じ領域を観察するとbcc→fcc 相転移 し低くなり元のfcc 相に戻ったことが確認できる.図5(d), (e)は,鉄島全体に電界がかかるようにした場合の結果であ る.図5(d)の鉄島の中央部分の低く見えているfcc 領域に 負の電界をかけることで島全体をbcc 相に転移できた.電 界を利用することにより1nm スケールでの高い空間分解能 で相転移制御が可能であることを実証した.

このような電界による原子構造変化やそれに伴う磁気構造 変化(=磁気電気結合)は、マルチフェロイクス物質のような 酸化物を中心に研究がされてきた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾.本研究により、 似たような磁気電気結合が金属表面である鉄ナノ磁石にも存 在することが明らかとなった⁽⁶⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

6. 電界式・磁気記録への応用

我々の身の回りのエレクトロニクス,特に磁気記録素子の 大きさは年々小さくなっている.我々の身の回りではハード ディスクという名前で磁気記録素子が知られている.ハード ディスク内には10¹² 個以上の磁石があり,この磁石1つ1 つが情報記録材料として利用されている.今回発見した鉄ナ ノ磁石の相転移をこのような記録材料として利用できる可能 性はあるだろうか.

図5(f)は,鉄ナノ磁石へ正と負の電界パルスを交互に印 加した際,電界に伴って bcc-fcc 相転移が生じるかを確認し た実験結果である.上の曲線が電界の正負を示す.下の曲線 は高さの変化を示す.低い場合は fcc 相,高い場合は bcc 相 である.明らかに正の電界をかけると bcc→fcc,負の電界 をかけると fcc→bcc 転移が生じている.本研究により,電 界による鉄ナノ磁石への超高密度・情報記録は可能であるこ とが示唆された⁽⁶⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

文 献

- (1) H. Hasegawa and D. G. Pettifor: Phys. Rev. Lett., **50**(1982), 130–133.
- (2) L. Standovai, H. M. Urbassek and P. Entel: New J. Phys., 11 (2009), 103027.
- (3) Y. Gotoh and I. Arai: Jap. J. Appl. Phys., 25(1986), L583– L586.
- (4) A. Biedermann, M. Schmid and P. Varga: Phys. Rev. Lett., 86

(2001), 464-467.

- (5) A. Biedermann, W. Rupp, M. Schmid and P. Varga: Phys. Rev. B, **73**(2006), 165418.
- (6) L. Gerhard, T.K. Yamada, T. Balashov, A. F. Takacs, R. J. H. Wesselink, M. Dane, M. Fechner, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig and W. Wulfhekel: Nature Nanotechnol., 5(2010), 792–797.
- (7) V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz and P. Mohn: Phys. Rev. B, 34(1986), 1784–1791.
- (8) M. Kleiber, M. Bode, R. Ravlic and R. Wiesendanger: Phys. Rev. Lett., 85 (2000), 4606–4609.
- (9) T. K. Yamada, M. M. J. Bischoff, G. M. M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen: Phys. Rev. Lett., 90 (2003), 056803.
- (10) R. Wiesendanger: Rev. Modern Phys., 81 (2009), 1495.
- (11) 山田豊和,他:磁気イメージングハンドブック,共立出版, (2010),15-44.
- (12) L. Gerhard, T. K. Yamada, T. Balashov, A. F. Takacs, R. J. H. Wesselink, M. Dane, M. Fechner, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig and W. Wulfhekel: IEEE Trans. Magn., 47 (2011), 1619–1622.
- (13) T. K. Yamada, L. Gerhard, T. Balashov, A. F. Takacs, R. J. H. Wesselink and W. Wulfhekel: Jap. J. Appl. Phys., 50 (2011), 08LA03.
- (14) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura: Nature, 426 (2003), 55–58.
- (15) T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer and M. Fiebig: Nature, 430(2004), 541–544.
- (16) H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd and R. Ramesh: Science, **303** (2004), 661–663.
- (17) F. Zavaliche, H. Zheng, L. Mohaddes-Ardabili, S. Y. Yang, Q. Zhan, P. Shafer, E. Reilly, R. Chopdekar, Y. Jia, P. Wright, D. G. Schlom, Y. Suzuki and R. Ramesh: Nano Lett., 5(2005), 1793–1796.



2004-10/1	于日妃八子,侍日	山林住修了
2004年 4 月	日本学術振興会	特別研究員(PD)

2004年5月 学習院大学理学部物理学科 助教

2005年3月 ナイメーヘン大学 NSRIM, Solid State Physics 2, Ph.D 課程修了

2008年6月 フンボルト財団リサーチフェロー(カー ルスルーエ大学,ドイツ国)



2010年4月 現職 専門分野:表面物理,低次元ナノ物性,磁性,走査ト ンネル顕微鏡

山田豊和

◎物質を構成する最小のユニットである原子・分子を直接観察できる走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて研究を行ってきている.磁性STM 探針を用いることで,原子分子の凹凸像や電子状態密度測定だけでなく電子スピン状態(磁気状態)を測定することができる(スピン偏極STMと呼ぶ).原子・分子ナノ構造体とくにナノ磁性体の物性を解明し,将来的な省電力・超高密度・高機能デバイス開発の発展につなげたい.
