

令和元年5月30日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H01998

研究課題名(和文)量子井戸構造に基づく二次元金属薄膜への磁気機能の誘導とその応用展開

研究課題名(英文) Induction of magnetic function on two-dimensional metal thin film based on quantum well structure and its application

研究代表者

佐藤 徹哉 (SATO, Tetsuya)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：20162448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,400,000円

研究成果の概要(和文)：(100)PdとPt薄膜の磁気状態を実験および電子構造計算により検討した。両試料で量子井戸状態の形成に伴う膜厚に依存した強磁性が発現し、その機構を明らかにした。

半導体化した基板とPdの間に形成されたショットキー障壁の電場による変調、強誘電体基板上的Pd薄膜への歪みの印加などの手法による量子井戸状態の変化を用いて磁性を変調できることを示した。Pd上にFe薄膜を堆積し、Pd膜厚を変化することで量子井戸状態変化によるFeの電子状態変調に伴う磁気異方性変化を観測した。

量子井戸を変調することで、非磁性物質に強磁性を人工的に付与し、その磁気状態および近接金属の磁性を外的に制御できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁気記録などでの低消費電力化を目指すために外場(電場、歪み等)による磁性制御が希求され関連した多くの報告があるが、その基本原理が十分には明確にされていない。本研究では、Pd、Ptなどの交換増大された金属薄膜に形成される量子井戸構造に注目し、非磁性金属への磁気機能の付加とその制御と磁化配向の操作を実現するための学理の構築を目指した。量子井戸状態を電場・歪み等により操作して、(100)Pd、Pt薄膜への強磁性付加とその磁化制御、これらの膜に近接した強磁性Fe薄膜の磁気異方性制御を実現した。これより情報機器やシステム構成機器の超低消費電力化、高機能化などの革新的な磁気応用技術への展開が現実となる。

研究成果の概要(英文)：Magnetic properties of (100) Pd and Pt ultra thin films were discussed based on experiments and electronic structure calculation. Both the films showed ferromagnetism depending on film thickness through the formation of quantum well states and the mechanism were elucidated.

The external methods, such as the change in Schottky barrier by electric field application between Pd thin film and semiconductor substrate and the strain application to the Pd thin film on ferroelectric substrate, modulated the magnetic properties of Pd. The modulation of magnetic anisotropy of Fe thin film deposited on Pd film was observed by modifying the electronic structure in Fe film through the changed in quantum well state in Pd depending on Pd film thickness.

By modulating the quantum well, it was revealed that ferromagnetism can be artificially imparted to nonmagnetic materials, and its magnetic state and the magnetism of adjacent metals can be externally controlled.

研究分野：磁気工学

キーワード：量子井戸 配向超薄膜 Pd薄膜 Pt薄膜 強磁性発現 電場による磁化制御 歪みによる磁化制御 磁気異方性制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

省エネルギー技術開発の要請から、電気磁気効果を利用した物質の磁性制御が注目されており、これまで多くの関連する報告があるが、その機構について十分には明らかにされてこなかった。

本研究では、金属薄膜が2次元性特有の電子構造を通して磁気機能を生み出すことから、Pd、Ptなどの交換増大された常磁性金属では、薄膜状態で形成される量子井戸(QW)状態を操作することで、非強磁性物質に強磁性磁気機能を人工的に付与し、その磁気状態、さらには近接した強磁性体の磁気異方性を外的制御することが理論的に可能である。

2次元金属薄膜に形成されるQW構造は新たな磁気機能を生み出す普遍的な舞台となり得るが、これまでその系統的研究はこれまで見られなかった。

2. 研究の目的

金属薄膜に形成される量子井戸構造は磁気機能を生み出す舞台となり、非磁性金属への強磁性磁気機能の付加、およびその磁気状態の外的制御を可能とし、多様な磁気応用の場を提供する。本研究ではPd、Ptなどの交換増大された金属の薄膜に注目し、その量子井戸構造に起因する磁気状態の詳細を電子論的立場から解明し、外場(電場・ひずみ等)により強磁性秩序を誘導し、磁化の大きさと配向を制御するための指針を立てる。本指針に基づいて外場による磁性スイッチングを実現し、2次元金属薄膜における普遍的な磁気機能の制御技術を構築する。その制御技術を基にした応用展開の可能性について検討を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

次の4段階で本研究を遂行した。

(1) (100)Pd、Pt 2次元金属薄膜における磁気状態の電子論的理解

広島大学放射光科学研究センターの放射光源(HiSOR)で磁気円二色性(XMCD)、X線吸収(XAS)放射光実験および光電子分光測定を行い、SPring-8においてX線反射測定および微小角入射X線回折(GIXD)実験を行なった。この結果と第一原理計算を用いて(100)Pd、Ptの2次元薄膜に発現する磁気秩序等の起源を電子論的立場から明らかにし、磁性制御に必要な条件を評価した。

(2) 外場を用いたPd、Pt薄膜の磁気秩序操作

チタン酸ストロンチウム(STO)上に堆積した(100)Pd薄膜に有機物を修飾し、キャリア数密度を変化させることで E_F を変化して強磁性発現条件を操作することで磁性の制御を行った。

また、半導体基板上にPd薄膜を堆積してショットキー接合を作成し、電圧印加でショットキー障壁を変化し、界面での位相シフトを変調させて磁性の制御を行った。

さらに、強誘電体チタン酸バリウム(BTO)上にSTO層を堆積し、その上にPdまたはPtの(100)薄膜を堆積した試料を作製し、BTOの構造相転移に伴う歪みを用いて磁性の制御を行った。

(3) Pd薄膜と接合させたFe層の磁化および磁気異方性の操作

Pd薄膜上にFe層を堆積させ、Feの磁気異方性エネルギーのPd膜厚依存性を調べるとともに、FeのXMCDとPdのXAS測定と電子構造計算を用いて、Pdの量子井戸状態の操作に伴うFeの磁気異方性変調の実現と、その起源の議論を行った。

(4) 量子井戸構造に基づく磁気機能発現機構の応用可能性の検討

以上の結果を基に、Pd、Pt(100)薄膜に生じる量子井戸構造に基づいたPdとPtの磁性の操作および近接強磁性体の磁化および磁気異方性操作に基づく応用の可能性を検討した。

4. 研究成果

(1) (100)Pd、Pt 2次元金属薄膜における磁気状態の電子論的理解

PdM吸収端でのXMCD測定では信頼に足る十分な信号を得ることはできなかったが、L吸収端での測定ではPdに固有の強磁性の発現を示す信号が認められた。一方、M吸収端でのPd膜厚に依存したXAS測定では図1の黒プロットのように約6原子層の間隔で信号の増減が見ら

れた。これより XAS 強度の変調が Pd 量子井戸に起因することが示唆された。

Pd の X 線反射率 (XRR)、GIXD、および CTR 散乱の測定を行った。膜厚が異なる試料の XRR のプロファイルに見られる振動振幅が強磁性を発現する Pd 膜厚で増強した。これは、強磁性を発現する膜厚において膜構造の均一性が向上することを示唆する。第一原理計算より、強磁性を発現する Pd 膜厚において表面エネルギーが低下することがわかった (図 2(d))。これは、強磁性を発現する膜厚が優先的に形成されること、この膜厚で膜の均一性が向上することを示唆する。また、CTR 散乱プロファイル (図 2(a)) を動力学計算を用いてフィッティング (図 2(b)) することで、強磁性を発現する膜厚において面直方向の格子定数が増大することを見出した。これは、薄膜中で強磁性が発現するような量子井戸状態が形成されるとき、磁気的なエネルギー利得を増すように膜厚が均一になり (図 2(c))、自発的に格子定数が増大してフェルミエネルギーでの状態密度 $D(\epsilon_F)$ が増大することを示唆する。これは、交換分裂が生じる際に自発的に歪みを生じさせて $D(\epsilon_F)$ を変調するという、強磁性発現のストーナー理論の逆効果というべき現象が存在することを意味する (文献 1)。

(100)Pt 薄膜の磁化は Pd と同様に膜厚に依存して振動的に変化し、強磁性を周期的に発現することがわかり、その起源は量子井戸構造により説明される。スピン軌道相互作用を考慮した第一原理計算からも振動的な強磁性の発現が示され、(100)Pt も Pd と同様に量子井戸構造に起因する磁性を有することが分かった。

(2) 外場を用いた Pd、Pt 薄膜の磁気秩序操作

(100)Pd 薄膜に分子修飾を行うことで、電荷の授受により電子数密度を変化させて、 ϵ_F を変化させることで磁性の変調を目指した。磁化の膜厚依存性が修飾分子にかかわらず電子引き抜きが生じる際に期待される方向に 0.5 層分だけシフトした。これは、酸素吸着による電荷移動に起因した磁性の変調が支配的であったものと考えられる。

量子井戸状態の基板界面における位相シフトを変化させることを意図して、Pd 薄膜と酸素欠陥を導入して半導体化した STO 基板界面に形成されるショットキー接合の障壁を電場により変化させた。図 3 に基板の熱処理条件が異なる 2 種の試料の I - V 曲線と磁化の電圧依存性を示す (文献 3)。2 種の試料で電圧依存性の変化は大きく異なり、試料 B ではある電圧に極小を示す挙動が見られた。この挙動は Pd の磁化の膜厚依存性が位相シフト変化のためにシフトすることを示唆する。

(100)BTO 基板の上に 14 nm の STO エピタキシャルバッファ層を形成し、その上に (100)Pd を成長させた。BTO に単ドメインが形成されるように基板に 4 kV/cm の電場を印加した。その結果、図 4 (a) のように BTO が構造相転移する温度で磁化が約 5% 減少した (文献 2)。第一原理計算から、これは Pd 薄膜の ϵ_F 近傍の状態密度の急峻な変化に起因してわずかな歪みが磁化

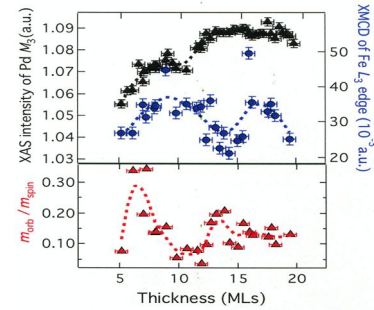


図 1. Pd の XAS 強度 (黒)、Fe の XMCD 強度と m_{orb}/m_{spin}

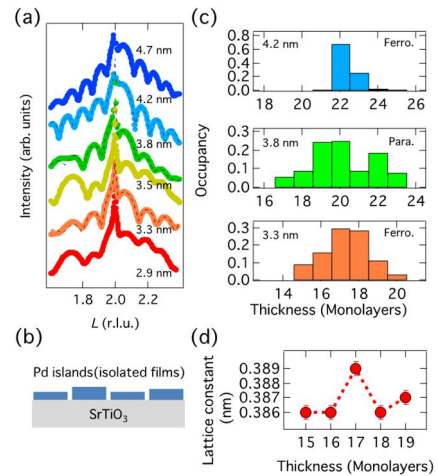


図 2. Pd の CTR 散乱プロファイル(a)、表面エネルギーの計算に用いたモデル(b)、薄膜内の膜厚分布(c)、表面エネルギーの膜厚依存性(d)。

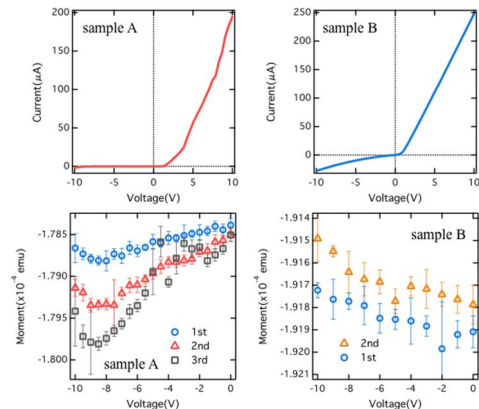


図 3. Pd/酸素ドーパ STO の I - V 曲線と磁化の電圧依存性。

変化として現れるためである。同様の構造を持つ BTO/STO/Pt(3.8 nm)薄膜の磁化測定を行なった結果、BTO の構造相転移温度で磁化が約 20% 増加した (図 4 (b))。この Pd と逆の変化は Pt では面内格子定数の歪みよりも面内歪みに誘導される膜厚変化が量子閉じ込め状態を変化して磁化変化を引き起こすものと理解される。

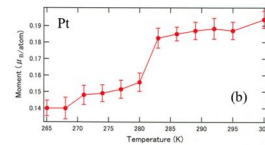
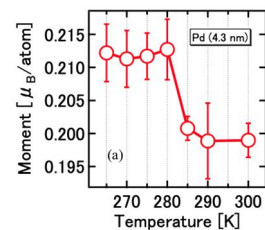


図 4. Pd/BTO(a)と Pd/BTO (b) の磁化の温度依存性。

(3) Pd 薄膜と接合させた Fe 層の磁化および磁気異方性の操作

(100)Pd に Fe を堆積させた試料に対して、磁気測定と放射光実験、および第一原理計算を行なった。磁化測定から求めた (Fe と Pd の合計の) 磁気異方性エネルギー(MAE)の Pd 膜厚依存性を(100)Pd 薄膜の磁化とともに図 5 に示す。磁気異方性は膜厚に対して振動的に変化し、その Pd 膜厚の周期は磁化と同様に約 6 原子層である。放射光を用いて測定した Pd ウェッジ膜に Fe 層を堆積させた試料の Fe の XMCD 強度 (図 1 の青プロット) および軌道磁気モーメント m_{orb} とスピン磁気モーメント m_{spin} の比 m_{orb}/m_{spin} (赤プロット) の Pd 膜厚依存性を Pd の XAS 強度 (黒プロット) とともに示す (図 1)。これより、XMCD 強度と m_{orb}/m_{spin} の両者は約 6 原子層周期で Pd 膜厚に対して振動することが分かる。これは、Fe の磁性が Pd 中の量子井戸形成と関連することを示唆する。

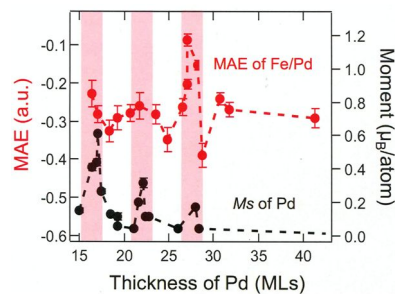


図 5. Fe/Pd 薄膜の磁気異方性エネルギー(MAE)の Pd 膜厚依存性。

第一原理計算の結果、Pd 層中の up spin の量子井戸状態が Fe に染み出し、Fe の ϵ_F 付近の up spin 状態が Pd 膜厚に依存して変化し、Fe の up spin 電子数が変化して磁化が変調することが分かる。 ϵ_F 付近の電子状態変化は磁気異方性変化と直接関連することから、Fe の磁気異方性も Pd 膜厚に依存することになる。この計算より Fe の磁性に対して近接した Pd の膜厚が影響する機構が理解された。

(4) 量子井戸構造に基づく磁気機能発現機構の応用可能性

(100)Pd, Pt 薄膜に形成される量子井戸が薄膜自体の磁性のみならず、近接強磁性金属の磁性にも影響する機構が理解された。これにより(100)Pd, Pt 薄膜の磁性の外場による操作、および近接強磁性体の磁性の操作を実現した。この知見は、量子井戸を用いて非磁性体に強磁性機能を付加してデバイス作製上の材料選択の自由度を向上させ、近接強磁性体の磁化と磁気異方性を操作して低消費エネルギーで駆動できる磁気メモリーなどの開発への指針を与えるものである。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

Hidetake Tanabe, Shunsuke Sakuragi, and Tetsuya Sato, “Manipulation of magnetization in Pd(100) ultrathin films with quantum well structure using modification of Schottky barrier potentials”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol.114, Iss.5, 2019, pp.052404/1-4.
<https://doi.org/10.1063/1.5087407>

Shunsuke Sakuragi, Hiroo Tajiri, Hiroyuki Kageshima, and Tetsuya Sato, “Spontaneous Distortion via the Appearance of Ferromagnetism in Pd Ultrathin Films: Observation of an Inverse Mechanism for the Stoner Criterion”, Physical Review B, 査読有, Vol.97, Iss.21, 2018, pp. 214421/1-5.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.214421>

Yusuke Ban, Katsuyoshi Komatsu, Shunsuke Sakuragi, Tomoyasu Taniyama, Hiroyuki Kageshima, and Tetsuya Sato, "Change in magnetization of ferromagnetic Pd(001) ultrathin films induced by the strain effect of BaTiO₃", Applied Physics Letters, 査読有, Vol.112, Iss.4, 2018, pp.142409/1-4.
<https://doi.org/10.1063/1.5020956>

Shunsuke Sakuragi, Tomoyuki Ogawa, and Tetsuya Sato, "Effect of the change in the interface structure of Pd(100)/SrTiO₃ for quantum-well induced ferromagnetism", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, Vol.423, 2017, pp.453-457.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.073>

Shunsuke Sakuragi, Hiroo Tajiri, and Tetsuya Sato, "Ferromagnetism in Pd(100) Ultrathin Films Enhanced by Distortion", Physics Procedia, 査読有, Vol.75, 2015, pp. 1167-1171.
DOI : 10.1016/j.phpro.2015.12.188

〔学会発表〕（計 36 件）

田辺秀崇、櫻木俊輔、佐藤徹哉、ショットキー障壁の変化を利用した量子井戸構造を有する Pd(100)薄膜の磁気特性変化 II、日本物理学会 第 74 回年次大会、2019 年 3 月 14 日、九州大学伊都キャンパス（福岡県・福岡市）

Kosuke Mochihara, Shota Nakahara, Shunsuke Sakuragi, Masahiro Sawada and Tetsuya Sato, "Magnetic properties of Fe/Pd(001) bilayer affected by quantum-well states formed in Pd layer", International Conference on Magnetism, 2018年7月20日, San Francisco(USA)

落合敬祐、櫻木俊輔、佐藤徹哉、Pt(100)超薄膜の磁性の検討、日本物理学会 第 73 回年次大会、2018 年 3 月 22 日、東京理科大学野田キャンパス（千葉県・野田市）

Yusuke Ban, Katsuyoshi Komatsu, Shunsuke Sakuragi, Tomoyasu Taniyama, Hiroyuki Kageshima and Tetsuya Sato, "Magneto-elastic effect on ferromagnetism induced by quantum-well states in Pd thin film", International Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2017年10月10日, London(UK)

櫻木俊輔、田辺秀崇、Eika F Schwier、島田賢也、佐藤徹哉、Pd(100)超薄膜の d 電子量子井戸状態の観測、日本物理学会 第 72 回年次大会、2017 年 3 月 17 日、大阪大学豊中キャンパス（大阪府・吹田市）

櫻木俊輔、影島博之、田尻寛男、糸谷良、佐藤徹哉、遷移金属超薄膜中に量子井戸状態に起因して生じた自発歪みと強磁性 II、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 14 日、金沢大学角間キャンパス（石川県・金沢市）

櫻木俊輔、中原翔太、餅原耕佑、沢田正博、佐藤徹哉、Fe/Pd 薄膜の磁気特性に Pd 層の量子井戸状態が与える影響、第 40 回日本磁気学会学術講演会、2016 年 9 月 5 日、金沢大学角間キャンパス（石川県・金沢市）

Shota Nakahara, Shunsuke Sakuragi, Kousuke Mochihara, Masahiro Sawada, and Tetsuya Sato, "Magnetic anisotropy of Fe/Pd(001) bilayer dependent on Pd film thickness", The 21st Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 2017 年 3 月 2 日, Hiroshima (Japan)

Tetsuya Sato and Shunsuke Sakuragi, "Manipulation of magnetism of nano-sized 4d and 5d transition metals", The 20th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 2016 年 3 月 10 日, Hiroshima (Japan), (invited)

Shunsuke Sakuragi, Hiroo Tajiri, and Tetsuya Sato, "Spontaneous distortion and ferromagnetism induced by quantum-well states in Pd(100) ultrathin films", 2016 Joint MMM-Intermag Conference, 2016 年 1 月 15 日, San Diego (U.S.A.)

Shunsuke Sakuragi, Hiroo Tajiri, and Tetsuya Sato, "Ferromagnetism in Pd(100) ultrathin films enhanced by distortion", The 20th International Conference on Magnetism, 2015 年 7 月 9 日, Barcelona (Spain)

〔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：<http://www.appi.keio.ac.jp/>

研究室：<http://www.az.appi.keio.ac.jp/satohlab/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：沢田 正博

ローマ字氏名：MASAHIRO, Sawada

所属研究機関名：広島大学

部局名：放射光科学研究センター

職名：准教授

研究者番号（8桁）：00335697

(2)研究分担者

研究分担者氏名：島田 賢也

ローマ字氏名：Kenya, Simada

所属研究機関名：広島大学

部局名：放射光科学研究センター

職名：教授

研究者番号（8桁）：10284225

(3)研究分担者

研究分担者氏名：谷山 智康

ローマ字氏名：TANIYAMA, Tomoyasu

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：理学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：10302960

(4)研究分担者

研究分担者氏名：神原 陽一

ローマ字氏名：YOICHI, Kamihara

所属研究機関名：慶應義塾大学

部局名：理工学部

職名：准教授

研究者番号（8桁）：50524055

(5)研究分担者

研究分担者氏名：影島 博之

ローマ字氏名：HIROYUKI, Kageshima

所属研究機関名：島根大学

部局名：総合理工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：70374072

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。