

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14416

研究課題名(和文) 軟X線分光法による磁気異方性と異方的電子状態との関係性の解明

研究課題名(英文) Relationship between magnetic anisotropy and anisotropic electronic structure studied by soft x-ray spectroscopy

研究代表者

芝田 悟朗 (Shibata, Goro)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究職

研究者番号：20747026

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射光によるX線磁気円二色性(XMCD)、X線磁気線二色性(XMLD)を用いて、応用上重要な複数の強磁性薄膜や層状磁性体を対象に、それらの磁気異方性の起源を電子状態の観点から微視的に明らかにすることを試みた。垂直磁気異方性を示す複数の磁性体のXMCD実験の結果から、軌道磁気モーメントが凍結せず残存している二次元系において強い垂直磁気異方性が現れることを実験・理論の両面から指摘した。また、磁場方向を自由に変えることのできるベクトルマグネット装置を利用して層状磁性薄膜のXMLD実験を行い、磁気転移に伴って電子軌道の形状が変化する様子を直接観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、磁気異方性を決定する要因である、磁性材料中の電子軌道の形状を推定する新しい手法を提供するものであり、手法開発の意味で学術的意義があると考えられる。また、磁気異方性の強い材料はハードディスク等の記録媒体や高い保磁力を持つ永久磁石としても実社会で用いられており、これらの材料における磁気異方性の制御に関する指針を得ることは応用上の意義もあると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, by using synchrotron spectroscopy techniques such as X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) and X-ray magnetic linear dichroism (XMLD), we revealed the electronic states of ferromagnetic thin films and layered magnetic materials which can be applied for spintronics, and discussed the origin of the magnetic anisotropy of them. From the XMCD results of magnetic materials which shows perpendicular magnetic anisotropy, we pointed out that the perpendicular magnetic anisotropy can be seen in two dimensional systems with unquenched orbital magnetic moments both experimentally and theoretically. Moreover, by using a vector-magnet apparatus with which we can vary the direction of magnetic field freely, we performed XMLD experiments of layered ferromagnetic thin films, and succeeded in the direct observation of the change of the 'shape' of electron orbitals upon magnetic transitions.

研究分野：物性物理学、磁性、放射光分光

キーワード：磁気異方性 強磁性体 X線磁気円二色性 薄膜 遷移金属化合物 軌道磁気モーメント 電子軌道

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、薄膜成長技術の向上により、原子層単位で構造を制御した金属・半導体・酸化物等の磁性薄膜・多層膜の作製が可能になってきている。これらの系では、界面における強磁性の発現・磁気異方性の増大・基板応力の制御による磁気異方性の変化・磁性体と誘電体の組み合わせによるマルチフェロイック性等、バルクでは見られない薄膜・多層膜特有の磁性や、個々の構成材料とは異なる物性が発現する。これらの特異な磁気的性質が微視的にはどのようなメカニズムで生じているのかを明らかにすることは、基礎科学的な興味にとどまらず、新しい磁性材料・構造体を創るための指針を得るうえでも重要である。

強磁性体に対しては、X線磁気円二色性(XMCD)が有効な研究手法の一つとして広く用いられている。XMCDは、左右円偏光X線の吸収スペクトルの差から物質の磁性に関する情報を得る手法であり、元素選択的にスピン磁気モーメント(M_{spin})や軌道磁気モーメント(M_{orb})、価数や結晶場分裂等の情報が得られること、薄膜や希薄磁性体等体積や密度の小さい試料に対しても強いシグナルが得られること等の特長を持つ。さらにXMCDはスピン密度分布の異方性(すなわち強磁性を担う原子の電子軌道の占有状態)を反映する「磁気双極子項」(M_{T})の情報も含み、スペクトルの磁場方向依存性からこれを抽出できることが理論的に提唱されている[1,2,3]。一般に、電子軌道の占有状態はスピン軌道相互作用(SOI)を通じてスピンと結合していることから、これを明らかにすることで、磁性や磁気異方性がどのような微視的機構によって発現しているのか、を解決するのに重要な手がかりを与えると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、XMCDを中心とした放射光分光法を用いて、スピントロニクスへの応用が期待される強磁性薄膜・多層膜を対象に、それらの新奇な磁性がどのようにして生じるかを電子状態の観点からミクロに明らかにすることである。より具体的には、強い垂直磁気異方性(PMA)を持つ系や重元素を含む多層膜、酸化物磁性体等を対象とする。

本研究の独自性として、磁場方向を自由に変えることのできるベクトルマグネット XMCD 実験装置[4,5]の利用が挙げられる。これにより、従来の XMCD だけでは得られなかった情報(例えばスピン密度分布の異方性 M_{T})を引き出すことを目標とする。

3. 研究の方法

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (KEK-PF) の可変偏光アンジュレータービームライン BL-16 に設置した角度依存 XMCD 実験装置を用いて、磁性薄膜あるいは層状磁性体における磁性元素の異方的電子状態・スピン状態、特に軌道占有状態と磁性との関係性を詳細に調べることを試みた。本装置では従来の XMCD 測定装置と異なり、2軸の超伝導マグネットを用いて印加磁場方向をさまざまに変えて XMCD スペクトルの異方性を調べることが可能である。これにより、磁気異方性の発現にとって重要と考えられる軌道磁気モーメントの異方性や、電荷密度・スピン密度の異方的分布を観測することを目指した。

このほかに相補的な手段として、飽和に必要な磁場が大きな試料については最大 5T の磁場を印加可能な KEK-PF BL-16 の高磁場 XMCD 実験装置を、重元素の磁気モーメント測定については SPring-8 BL39XU の硬 X 線 MCD 実験装置をそれぞれ用いた。

4. 研究成果

(1) 強い磁気異方性を示す層状強磁性体 Fe_xTiS_2 および Fe_xTaS_2 の XMCD 実験

近年研究が盛んに行われている遷移金属ダイカルコゲナイド MX_2 は層状物質であり、その層間に別の原子を挿入することによって物性を制御することができる。本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である TiS_2 および TaS_2 の層間に Fe を挿入した Fe_xTiS_2 および Fe_xTaS_2 が数テスラにおよぶ非常に大きな保磁力を持つ強磁性体であることに注目し、XMCD 実験を行った。一般に多くの遷移金属磁性化合物では、磁性元素の軌道角運動量が孤立原子の場合よりも非常に小さな値に抑えられることが知られているが、本物質中では、挿入された Fe が非常に大きな軌道磁気モーメントを持っていることが明らかになった。さらに、両物質は類似の結晶構造を持つにもかかわらず、XMCD スペクトルの形状が大きく異なることが見出された。これらのスペクトル形状の違いは、理論計算(クラスターモデル計算)によって概ね再現することができた。

その結果によれば、スペクトル形状の違いは軽い（原子番号の小さな）遷移金属元素である Ti と、重い（原子番号の大きな）Ta との間でのスピン軌道相互作用の大きさの違いに起因することが明らかになった。Fe_xTaS₂ は Fe_xTiS₂ よりもさらに強い垂直磁気異方性を持つことが知られており、その起原に関する情報を XMCD スペクトル形状の変化という形で直接明らかにしたことになる。

(2) マルチフェロイック性を持つ層状磁性体薄膜 Fe₂Mo₃O₈ の XMCD および磁気線二色性 (XMLD) 実験

強誘電性と強磁性を併せ持ち（マルチフェロイック性）かつ垂直磁気異方性を示す Fe₂Mo₃O₈ 薄膜について、ベクトルマグネット XMCD 測定装置を用いた XMCD および XMLD 実験を行った。本物質は複数の異なる結晶対称性をもつ Fe 原子が存在しているが、それらの対称性の違い、および Fe の価数の違いを反映した XMCD, XMLD スペクトルの観測に成功した。特に XMLD 実験では、温度を下げていき常磁性状態から強磁性状態に転移するにつれてスペクトル形状が大きく変化することが観測され、磁化に由来する Fe の電子軌道状態の変化（磁気双極子項 M_T の変化）と推測される変化を捉えた。

また XMCD の結果から、(1)と同様にこの系では Fe に大きな軌道磁気モーメントが残存していることが明らかになった。従来、軌道磁気モーメントの異方性が直接磁気異方性に比例するという理論[6]が頻繁に用いられていたが、これら(1), (2)の系における磁気異方性はその理論とは質的に異なるものであることを見出したというのが本研究において得られた知見の一つである。すなわち、上記(1),(2)のように大きな軌道磁気モーメントが凍結せずに残っている系では、その軌道磁気モーメントと結晶構造の異方性（結晶構造が層状であること）と直接絡み合うことによって磁気異方性を生じるのに対し、従来の理論は磁場によって（摂動的に）誘起された微小な軌道磁気モーメントが磁気異方性に与える影響を調べたものであるという点に差異がある。

(3) XMCD による高次の多極子秩序の観測の試み

磁気双極子項 M_T は、「多極子」と呼ばれる物理量の一つである。多極子は、原子内の電子の軌道の形状とスピンの向きとがどのように絡み合っているかを表す物理量である。原子番号の大きな（重い）磁性元素の場合、M_T よりもさらに高次の多極子が存在することが理論的に指摘されている。本研究課題では、M_T のみならずこのような高次の多極子秩序を XMCD によって観測する試みとして、重い遷移金属元素 Os を含む磁性材料 Ba₂CaOsO₆ に対する XMCD 実験を試みた。この系では、「磁気八極子」と呼ばれる多極子秩序の可能性が指摘されている[7]。

本実験では、Os 吸収端を用いる必要があるため、軟 X 線ビームラインの KEK-PF BL-16 ではなく SPring-8 BL39XU にて実験を行った。結果として、磁性元素の Os の XMCD スペクトルが磁気転移温度の上下でわずかに変化することが示された。これらのスペクトルは、低温まで立方晶の結晶構造が保たれていると仮定した計算結果（クラスターモデル計算）と矛盾しない結果であった。磁気八極子秩序が存在するための必要条件として結晶構造が立方晶に保たれることがあり、今回の結果は Ba₂CaOsO₆ において磁気八極子秩序が実際に存在する可能性を残すものになっている。

（参考文献）

- [1] J. Stohr *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- [2] H. A. Durr *et al.*, Phys. Rev. B **54**, R760 (1996)
- [3] G. van der Laan, J. Phys. Cond. Mat. **10**, 3239 (1998).
- [4] T. Furuse *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **23**, 4100704 (2013).
- [5] G. Shibata *et al.*, npj Quantum Mater. **3**, 3 (2018).
- [6] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).
- [7] D. D. Maharaj *et al.*, Phys. Rev. Lett. **124**, 087206 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 V. K. Verma, S. Sakamoto, K. Ishikawa, V. R. Singh, K. Ishigami, G. Shibata, T. Kadono, T. Koide, S. Kuroda, and A. Fujimori	4. 巻 642
2. 論文標題 Cr doping-induced ferromagnetism in the spin-glass Cd _{1-x} Mn Te studied by x-ray magnetic circular dichroism	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 414129 ~ 414129
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.physb.2022.414129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yosuke Nonaka, Yuki K. Wakabayashi, Goro Shibata, Shoya Sakamoto, Keisuke Ikeda, Zhendong Chi, Yuxuan Wan, Masahiro Suzuki, Arata Tanaka, Masaaki Tanaka, and Atsushi Fujimori	4. 巻 7
2. 論文標題 Origin of magnetically dead layers in spinel ferrites MFe ₂ O ₄ grown on Al ₂ O ₃ : Effects of post-deposition annealing studied by XMCD	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 044413 ~ 044413
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.7.044413	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shibata Goro, Won Choongjae, Kim Jaewook, Nonaka Yosuke, Ikeda Keisuke, Wan Yuxuan, Suzuki Masahiro, Koide Tsuneharu, Tanaka Arata, Cheong Sang-Wook, Fujimori Atsushi	4. 巻 125
2. 論文標題 Large Orbital Magnetic Moment and Strong Perpendicular Magnetic Anisotropy in Heavily Intercalated Fe _x TiS ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12929 ~ 12936
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c02345	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Goro Shibata
2. 発表標題 Perpendicular magnetic anisotropy of iron-intercalated transition-metal disulfides studied by x-ray magnetic circular dichroism
3. 学会等名 OPTICS & PHOTONICS International Congress 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 芝田悟朗, 林浩章, 河村直己, 岡本淳, Di-Jing Huang, 田中新, Sergey Streltsov, 山浦一成, 藤森淳
2. 発表標題 硬X線磁気円二色性によるBa ₂ CaO ₆ の磁気転移・多極子秩序に関する研究
3. 学会等名 第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Goro Shibata
2. 発表標題 Angle-dependent XMCD as a Probe of Anisotropic Spin-density Distribution
3. 学会等名 The 26th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 芝田悟朗, Choongjae Won, Jaewook Kim, 野中洋亮, 池田啓祐, 万宇軒, 鈴木雅弘, 小出常晴, 田中新, Sang-Wook Cheong, 齋藤智彦, 藤森淳
2. 発表標題 強い垂直磁気異方性を示す層状磁性体FexTaS ₂ のX線磁気円二色性: FexTiS ₂ との比較
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Goro Shibata
2. 発表標題 Magnetic anisotropy and anisotropic electronic structures studied by angle-dependent XMCD
3. 学会等名 Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC) 2020 in OPTICS & PHOTONICS International Congress (OPIC) 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 芝田悟朗, 毛司辰, 池田啓祐, 和達大樹, 齋藤智彦, 片山司, 長谷川哲也, 藤森淳
2. 発表標題 薄膜化により磁気転移温度を上昇させたマルチフェロイック物質Fe ₂ Mo ₃ O ₈ のX線磁気円・線二色性
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 芝田悟朗, 毛司辰, 保井晃, 高木康多, 片山司, 長谷川哲也, 齋藤智彦
2. 発表標題 薄膜化により磁気転移温度を上昇させたマルチフェロイック物質Fe ₂ Mo ₃ O ₈ の硬X線光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------