# 科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号: 82118

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2013~2015

課題番号: 25287078

研究課題名(和文)強誘電体/強磁性体界面の電子状態と構造の深さ分解分析とそれを利用した磁性の制御

研究課題名(英文)Depth-resolved analysis of electronic state and structure at the ferroelectric/ferromagnetic interface and the control of magnetism

#### 研究代表者

雨宮 健太 (AMEMIYA, Kenta)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号:80313196

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文):強誘電体と強磁性体の界面における電子状態と構造を,原子層レベルで深さ分解して観察するために,軟X線を試料に照射し,軟X線吸収に伴って放出される蛍光X線を角度分解して取り込むことで,様々な検出深度をもつ一連のX線吸収スペクトル群を測定する,蛍光収量深さ分解X線吸収分光法を開発した。この手法を,強誘電体であるBaTiO3と強磁性体であるFeの界面に適用し,界面にFe酸化物が存在することを明らかにするとともに,積極的に界面に酸化物を挿入することで,新しい電界効果が発現することを明らかにした。

研究成果の概要(英文):Fluorescence-yield depth-resolved X-ray absorption spectroscopy (XAS) technique has been developed, in which a series of XAS data with different probing depths is obtained by collecting the fluorescent X ray at different angles, which is emitted after absorption of soft X ray, in order to observe depth-resolved information on the electronic state and structure at the ferroelectric/ferromagnetic interface.

By adopting the developed technique for the interface between ferroelectric BaTiO3 and ferromagnetic Fe, it has been revealed that Fe oxides exist at the interface, and that new electric-field effect is induced by intentionally inserting Fe oxides at the interface.

研究分野: Magnetic thin film

キーワード: ferromagnetic material ferroelectric material depth-resolved analysis interface magnetic

thin film

# 1.研究開始当初の背景

磁性体の磁化を制御するには通常,外部磁場や温度などを変化させる必要がある。最近では,電流によって磁化を制御できることも明らかになっているが,さらに最近,電界によって磁性を制御する試みがなされつの高。電圧を印加するだけであれば電力の消費は非常に小さいので,この新たな手法は省エネルギーの観点から注目を集めている。中でも,固体の強誘電体を用いた強磁性体の制御には,以下の二つの特長がある。

- (1) 誘電体の電気分極だけでなく,それに伴って起こる構造変化によっても強磁性体の磁性を制御できる。
- (2) 薄膜を用いてきれいな界面を作製することによって,強誘電体/強磁性体の界面における電子状態,磁気状態,結晶構造をきちんと把握したうえで,より本質的な理解に基づいた磁性の制御を効率的に行える。

しかしながら、このような「埋もれた界面」を原子層レベルで観察することは簡単ではない。多くの物性測定は試料を作製した後に行われるため、膜全体の平均値しか知ることができない。我々はここ数年、原子層レベルの分解能を持つ「深さ分解 X 線吸収分光法」を世界に先駆けて開発し、さらにこの手法を真空中で作製した薄膜をそのまま測定するin-situ分析と組み合わせることによって、主に磁性薄膜の表面・界面における磁気状態を、成長の初期段階から明らかにしてきた。一方、この手法の課題として以下の 2 点があった。

- (1) S/N 比 ,S/B 比が十分でないために表面から離れた深い部分の磁性が精度よく決定できない。
- (2) 深さ分解 X 線吸収分光法は,電子の出射角依存性を利用するため,磁場中や電圧印加下では測定を行うことができない。

## 2.研究の目的

本研究の目的は,深さ分解 X 線吸収分光法の高度化によって上記の課題を克服し,in-situ 深さ分解分析で得られた原子層レベルの界面に対する分析結果を活かして,強誘電体によって強磁性体の磁性を制御することである。

# 3.研究の方法

(1) 原子層分解した磁気状態,電子状態および結晶構造解析法の開発

深さ分解 X 線吸収法において ,電子のエネルギーを選別することでバックグラウンドを大幅に減少させる(S/B 比の向上)とともに ,偏光スイッチングによって X 線磁気円二色性の S/N 比を向上させる。これによって埋もれた界面に対して原子分解能をもった深さ分解分析法を確立する。

(2) In-situ 分析を用いた磁性制御機構の解

#### BE

薄膜の成長過程において in-situ で深さ分解分析法を適用することによって,強誘電体の分極に伴って強誘電体/強磁性体の界面において電子状態や結晶構造にどのような変化がおこり,それがどのように磁性を変化させていくのかを明らかにする。

(3) 強誘電体への電圧印加による磁性の制御の実現

得られた情報をもとに、どのような薄膜をどのような順序で積層させればより有効に磁性に影響を与えられるかを検討し、予測に基づいて設計した薄膜を用いて磁気異方性や磁気抵抗効果の制御を行う。作製した薄膜に対して成長過程から in-situ 深さ分解分析を行うことによって、予測がどれだけ正しいかをその場で検証し、その結果をフィードバックして、さらに有効に磁性が制御できる薄膜を作製する。

#### 4. 研究成果

## (1) 測定手法の高度化

深さ分解 XMCD 法の測定において,10 Hz の偏光スイッチングと多チャンネル高速取り込みが可能なマルチアノード MCP を組み合わせることによって,円偏光スイッチング深さ分解 XMCD 法を開発した。また,電界を印加した状態や磁場中でも深さ分解 X線吸収分光法(XAS)の測定を可能にするため,従来の電子収量ではなく,蛍光収量法を用いた深さ分解 XAS を開発した。

(2) Fe, FeCo/BaTiO<sub>3</sub> における界面状態と電界効果の観察

強誘電体である  $BaTiO_3$  に強磁性体である Feまたは FeCo の薄膜を成長させ  $BaTiO_3$  の背面と薄膜表面の間に電圧を印加することによって,残留磁化,保磁力に変化が生じることを明らかにした。この際,強誘電体と強磁性体の界面において,非常に薄い酸化物が生じていることを発見するとともに,電圧の印加によって Fe-Fe の距離や Fe-O の距離に変化が生じ,これが電圧効果の一因になっていることを明らかにした。

(3) 界面酸化物の挿入による磁性の制御と電界効果

Fe と BaTiO3 の界面に組成と膜厚を制御した Fe 酸化膜を意図的に挿入することによって,強磁性 / 反強磁性接合に特徴的な交換バイアス効果が生じることを見出した。さらに,この効果の大きさが電圧の印加によって変化することを発見し,Fe 酸化物のうち  $Fe_3O_4$  成分が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

## 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4件)

- [1] <u>K. Amemiya</u>, <u>M. Sakamaki</u>, M. Mizusawa, and M. Takeda, "Magnetic Field Dependence of the Canted Spin Moment around the Interface between Ferromagnetic Ni and Antiferromagnetic FeMn Revealed by the Polarized Neutron Reflectivity", JPS Conf. Proc. 8 (2015) 034004-1-6.
- [2] M. Sakamaki and K. Amemiya, "Observation of Fe/BaTiO<sub>3</sub> interface state by x-ray absorption spectroscopy", e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13 (2015) 139-142.
- [3] T. Matsui, K. Aikoh, M. Sakamaki, K. Amemiya, and A. Iwase, "In-situ XMCD evaluation of ferromagnetic state at FeRh thin film surface induced by 1 keV Ar ion beam irradiation and annealing", Nucl. Instr. Meth. B 365 (2015) 187-190.
- [4] <u>K. Amemiya</u> and <u>M. Sakamaki</u>, "Voltage-induced Changes in Magnetism of FeCo/BaTiO<sub>3</sub> Thin Films Studied by X-ray Absorption Spectroscopy", e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13 (2015) 465-468.

#### [学会発表](計 22 件)

- [1] <u>酒巻真粧子</u>, <u>雨宮健太</u>, "XMCD による Fe 薄膜の電界効果の観察", 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学(神奈川県平塚市), Mar. 27-30, 2014
- [2] <u>雨宮健太</u>, <u>酒巻真粧子</u>, "FeCo 薄膜に対する電界効果における組成比依存性", 日本物理学会第69回年次大会, 東海大学(神奈川県平塚市), Mar. 27-30, 2014
- [3] <u>雨宮健太</u>, <u>酒巻真粧子</u>, "FeCo/BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の磁性に及ぼす電界と組成比の影響", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学(愛知県春日井市), Sep. 7-10, 2014
- [4] <u>酒巻真粧子</u>, <u>雨宮健太</u>, "Fe/BaTiO<sub>3</sub> 界面の状態観察", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学(愛知県春日井市), Sep. 7-10, 2014
- [5] <u>K. Amemiya</u> and <u>M. Sakamaki</u>, "Voltage-induced changes in magnetism of FeCo/BaTiO<sub>3</sub> thin films studied by X-ray absorption spectroscopy", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), くにびきメッセ(島根県松江市), Nov. 2-6, 2014
- [6] M. Sakamaki and K. Amemiya, "Observation of Fe/BaTiO $_3$  interface state by

- x-ray absorption spectroscopy", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), くにびきメッセ(島根県松江市), Nov. 2-6, 2014
- [7] <u>雨宮健太</u>, <u>酒巻真粧子</u>, 岸本俊二, 小菅隆, 濁川和幸, "マルチアノード MCP を用いた 偏光スイッチング深さ分解 XMCD 測定", 第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 立命館大学(滋賀県草津市), Jan. 10-12, 2015
- [8] <u>酒巻真粧子</u>, <u>雨宮健太</u>, "Fe/BaTiO<sub>3</sub> における電界効果と界面状態", 第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム,立命館大学(滋賀県草津市), Jan. 10-12, 2015
- [9] <u>雨宮健太</u>, <u>酒巻真粧子</u>, "Cu(001)上に成長させた NiO/Ni 薄膜の磁性と電界効果", 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学 (東京都新宿区), May 21-24, 2015
- [10] <u>酒巻真粧子</u>,<u>雨宮健太</u>, "Fe/BaTiO<sub>3</sub>の電界効果における界面酸化物の影響",日本物理学会第70回年次大会,早稲田大学(東京都新宿区), May 21-24, 2015
- [11] <u>K. Amemiya</u> and <u>M. Sakamaki</u>, "Observation of the surface and interface of magnetic thin films towards the control of their properties", 2015 Japan-Taiwan International Workshop on Spectroscopy and Surface Science (invited), Chiba univ. (Chiba), Jun. 2, 2015
- [12] <u>K. Amemiya</u> and <u>M. Sakamaki</u>, "Electric-field effects of antiferromagnetic NiO/ferromagnetic Ni thin films", 22nd International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2015), Cracow (Poland), July 12-17, 2015
- [13]  $\underline{\text{M. Sakamaki}}$  and  $\underline{\text{K. Amemiya}}$ , "Role of interface oxide layer on the electric field effect in Fe/BaTiO<sub>3</sub> films", 22nd International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2015), Cracow (Poland), July 12-17, 2015
- [14] <u>雨 宮 健 太</u>, <u>酒 巻 真 粧 子</u>, "NiO/Ni/Cu(001)薄膜の磁性と電界効果", 第 18 回 XAFS 討論会, 高工研(茨城県つくば市), July 29-31, 2015
- [15] <u>酒巻真粧子</u>, <u>雨宮健太</u>, "Fe/BaTiO<sub>3</sub>の電

界効果における界面 Fe 酸化物の影響", 第18回 XAFS 討論会, 高工研(茨城県つくば市), July 29-31, 2015

[16] K. Amemiya, M. Sakamaki, S. Kishimoto, T. Kosuge, K. Nigorikawa, M. Tanaka, T. Uchida, M. Saito, M. Ikeno, and K. Nakayoshi, "Depth resolved X ray magnetic circular dichroism measurement by a multi anode microchannel plate detector combined with polarization switching", 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS 16), Karlsruhe (Germany), Aug. 23-28, 2015

[17] <u>M. Sakamaki</u> and <u>K. Amemiya</u>, "Role of interface oxide state for the electric field effect of Fe/BaTiO<sub>3</sub> investigated by xray absorption spectroscopy", 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS 16), Karlsruhe (Germany), Aug. 23-28, 2015

[18] <u>雨宮健太</u>,<u>酒巻真粧子</u>,"深さ分解 X 線 吸収分光法を用いた表面・界面の磁性と構造の観察",日本物理学会秋季大会 (依頼講演),関西大 (大阪府吹田市), Sep. 16-19, 2015

[19] 雨宮健太,酒巻真粧子, "NiO/Ni/Cu(001)薄膜の磁性の Ni および NiO 膜厚依存性と電界効果",日本物理学会秋季大会(依頼講演),関西大(大阪府吹田市),Sep. 16-19,2015

[20] <u>酒巻真粧子</u>, <u>雨宮健太</u>, "Fe/BaTi $0_3$ 界面の状態制御と電界効果", 日本物理学会秋季大会 (依頼講演), 関西大 (大阪府吹田市), Sep. 16-20, 2016

[21] <u>雨宮健太,酒巻真粧子</u>, "Ni/Cu(001)薄膜に対する反強磁性 Ni0 を利用した電界効果",日本物理学会第71回年次大会,東北学院大(宮城県仙台市),Mar. 19-23, 2016

[22] <u>酒巻真粧子</u>, <u>雨宮健太</u>, "Fe/BaTiO<sub>3</sub>における界面酸化物を介した交換結合と電界効果", 日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大 (宮城県仙台市), Mar. 19-23, 2016

[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〕 該当なし

# 6.研究組織

(1)研究代表者

雨宮 健太 (AMEMIYA, Kenta) 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科 学研究所・教授

研究者番号: 80313196

(2)研究分担者

酒巻 真粧子 (SAKAMAKI, Masako) 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科 学研究所・助教

研究者番号: 90598880