

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25287086

研究課題名(和文) 新しい局所磁性測定法を用いた磁性積層膜における埋もれた界面機能の研究

研究課題名(英文) Studies on practical functions of buried interfaces in magnetic layered structures using a novel experimental method sensitive to local magnetism of solids

研究代表者

壬生 攻 (Mibu, Ko)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40222327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：

急速に発展しつつある放射光核共鳴散乱法(放射光メスbauer分光法)と大学実験室レベルで実施可能な密封放射性同位体線源を用いたメスbauer分光法を併用し、磁性積層膜やその界面の局所磁性と機能についての研究を推進した。

高品質の磁性超薄膜積層試料や、その界面付近のみにメスbauer核を単原子～数原子層レベルで埋め込んだ試料を、原子層制御交互蒸着法などを用いて作製し、研究の対象とした。平衡状態での磁性の研究に留まらず、非平衡・定常状態での伝導電子のスピントロニクス研究にも取り組み、いくつかの系において、他の手段では測定困難な局所磁性と界面機能・薄膜機能の相関についての情報を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：

Correlation between the local magnetism and the practical functions was studied for magnetic layered structures and their buried interfaces using emerging technique of nuclear resonant scattering (synchrotron-radiation-based Mossbauer spectroscopy) and conventional radioisotope-based Mossbauer spectroscopy.

High-quality ultrathin magnetic films and multilayers, with their interfaces occasionally enriched with Mossbauer-sensitive isotopes, were prepared using atomically controlled vacuum deposition, and the local magnetic properties, including those in static states and also in nonequilibrium steady states, were examined. Information on the correlation between the local magnetism and the practical functions, which would not be obtained by other experimental methods, were successfully obtained for several magnetic systems.

研究分野：磁気物性

キーワード：磁性 薄膜 積層膜 界面 メスbauer分光 核共鳴散乱 放射光 スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初の2013年前後には、「ナノテクロノジー」や「スピントロニクス」の発展に伴い、ナノメートルサイズの薄膜や微小構造体における局所的な電子状態を実験的に明らかにしたいというニーズがますます大きくなりつつあった。なかでも、さまざまな新しい機能の発現が期待されるナノ積層膜やナノ構造体の「界面」の情報を得ることは、きわめて重要な課題であったが、物質や素子の最表面から深く埋もれた場所に位置する界面の情報を実験的に得ることはそれほど容易ではなかった。当時は埋もれた界面の「構造」をみる手段がいくつか開発されつつあったものの、埋もれた界面の「物性」をみる手段は十分ニーズに応えられる状態にはなかった。

一方、物質の局所環境を探る手段として、原子核を探針(プローブ)とした物性測定法がきわめて有効であり、そのような測定法の一つとして、原子核によるガンマ線共鳴吸収スペクトルから原子核を取り巻く電子の状態を探ることができる「メスバウアー分光法」が一定の地位を確立していた。しかしながら、十分な測定感度を得るのに相当数の原子核を必要とするため、ナノメートルオーダーのスケールをもつ薄膜・ナノ構造体の電子状態の研究に関しては他の高感度測定法に対して、遅れをとりつつあった。放射性同位体密封ガンマ線源を用いた大学実験室レベルでのメスバウアー分光法のこのようなハンデキャップを補う次世代の原子核プローブ物性測定法として、シンクロトロン放射光を用いた「放射光核共鳴散乱法(放射光メスバウアー分光法)」が国内外で急速に発展しつつあった。

放射光核共鳴散乱を用いた電子状態の研究には高輝度放射光施設が不可欠であり、欧米の2, 3のグループが競合相手となっていたが、研究分担者が開発した核ブラッグモノクロメーターを用いた測定法は、当時世界トップクラスの超単色・高輝度放射光の利用を可能にしていた。一方、研究代表者のグループでは、磁性元素の ^{57}Fe 核のメスバウアー分光のみならず非磁性元素の ^{119}Sn 核のメスバウアー分光をも利用して、薄膜・ナノ構造体の磁性に関する国内外でもユニークな研究を展開していた。

2. 研究の目的

本研究は、大学実験室レベルで実施可能なメスバウアー分光法と、急速に発展中であった放射光核共鳴散乱法を併用し、単結晶基板上に作製された磁性積層膜やその界面の電子物性、特に磁気の状態や電子スピン分極状態を測定し、優れた界面機能や薄膜機能の抽出にフィードバックしていくことを目的とした。そのため、高品質の磁性超薄膜積層試

料や、さらにその埋もれた界面付近にのみメスバウアー核を単原子~数原子層レベルで埋め込んだ試料を、原子層制御の超高真空交互蒸着法などを用いて作製し、研究対象とした。平衡状態での磁性や電子スピン分極の研究に留まらず、スピントロニクスに関連した非平衡・定常状態での伝導電子のスピン分極の研究も視野に入れ、他の手段では測定困難な、埋もれた界面や超薄膜の物性・機能の研究を推進していくことを目的とした。

3. 研究の方法

大学研究室にて超高真空蒸着法やパルスレーザー堆積法を用いて各種磁性積層膜試料を作製し、まずは密封ガンマ線源を用いたメスバウアー分光法を通じて局所磁性や局所構造を探った。さらに、厳選した試料を放射光ビームラインに持ち込み、放射光核共鳴散乱法(放射光メスバウアー分光法)を用いて、埋もれた界面に特有な電子状態に関するより高感度な探査を行い、界面機能・薄膜機能の抽出を目指した。各種磁性積層膜の界面原子種の制御・同定およびそれらと電子スピン伝導特性や垂直磁気異方性との相関探査、界面付近に誘起される非平衡・定常局所電子状態の探査などのサブテーマを設け、5年間にわたる研究を推進した。

4. 研究成果

いくつかのサブテーマについて、大学実験室レベルでのメスバウアー分光法と放射光核共鳴散乱法(放射光メスバウアー分光法)を用いて、磁気的な界面機能や薄膜機能に関する研究を展開した。

まず、伝導電子が100%スピン分極した「ハーフメタル」の候補物質であるホイスラー合金の積層膜に対して、典型的メスバウアー核である ^{57}Fe 核を用いて、界面の磁性および磁気的安定性を調べた。ホイスラー合金を金属強磁性層として用いた磁気トンネル接合においては、低温から室温にかけて磁気抵抗効果の大きな減少がみられることが知られているが、これらの積層膜の界面磁化には特異な減少や大きな温度依存性は見られず、磁気抵抗効果の減少の原因は、界面磁化の減少を直接反映したものではないことが明らかになった(雑誌論文(8)他)。また、垂直通電型の巨大磁気抵抗素子の候補物質として注目されている Co_2FeGe ホイスラー合金と Ag の積層膜に対して、熱処理による界面構造・界面磁性の変化と磁気抵抗効果の関係を調べ、両者の間に密接な相関があることを明らかにした(雑誌論文(1)他)。

貴金属を使わない垂直磁化膜として、磁気記録材料の分野で期待を集めている Fe/Ni 規則合金に関しては、垂直磁気異方性発現条件の探査を進めた。垂直磁気異方性発現と合金の規則度に相関があることが原子レベルの

視点から明らかになり、垂直磁気異方性の向上には規則合金相のさらなる増強が必要であることが示された(雑誌論文(4)他)。

強い磁性層間反平行磁気結合が見出され、希少金属フリーの反平行磁気結合膜として応用面からも注目されている Fe / マグネタイト (Fe_3O_4) 積層膜に対しては、埋もれた界面の局所構造・局所磁性の探査と界面磁気結合の機構解明に関する研究を行った。研究分担者により開発された円偏光放射光を用いたメスbauer分光法を適用し、磁場印加時の界面付近の局所的な磁気モーメントの方向をサイト選択的に決定する試みを行い、界面磁気結合の機構解明の鍵となる新しい界面構造モデルを提案した(学会発表(12)(17)他, 論文投稿準備中)。

放射光メスbauer分光法を用いたスピンホール効果による非平衡電子スピン分極の検出実験に関しては、試料界面近傍のスピン蓄積を明確に示す実験データが得られるには至らなかったが(雑誌論文(5)他), その挑戦的な試みは、国際会議の招待講演(学会発表(17))においても高く評価された。

一方、当初の研究計画になかった成果として、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 薄膜の研究が挙げられる。スピントロニクス要素物質として重要性を増している反強磁性超薄膜の磁気異方性や磁気相転移の同定のため放射光メスbauer分光測定が有用であることを示し、重金属元素をドーピングしたヘマタイト薄膜が室温付近の実用温度領域で応用上重要な垂直磁気モーメントを持つためのドーピング濃度や膜厚の条件や、それらに対する界面効果・歪み効果の役割が詳細に調べられた(雑誌論文(2)(3)他)。

さらに、高効率なスピン偏極電流を造り出すための「トンネル型スピンフィルター素子」の実現に向けて、金属性の下部層の上に垂直磁気異方性をもつコバルトフェライト (CoFe_2O_4) 強磁性絶縁体を作製することを試みた。試料の価数状態や界面状態をメスbauer分光法で調べることにより、局所構造・局所磁性の視点からも良好な垂直磁化絶縁膜が形成されていることを示した(学会発表(1), 論文投稿準備中)。

これらの物性研究と並行して、放射光核共鳴散乱法を用いた薄膜試料測定の効率化のため、放射光ビームラインにおける測定レイアウトの改良と最適化を推進し、測定時間の短縮や S/N 比の向上を図るとともに、円偏光放射光を用いた測定法などの新しい測定法の開発を行った(雑誌論文(6)他)。

以上の成果は、査読付き国際学術誌に7報の学術論文として採択・公表されており、現在さらに2報の論文を投稿準備中である。また国内外の学会において、48件の発表がなされている。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計9件)

- (1) Deposition Temperature Dependence of Interface Magnetism of Co_2FeGe -Heusler-Alloy/Ag Films Studied with ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy
N. Nakatani, S. Imai, M. A. Tanaka, T. Kubota, K. Takanashi, and K. Mibu
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **464**, 71 - 75 (2018).
DOI; 10.1016/j.jmmm.2018.05.049
査読あり
- (2) Thickness Dependence of Morin Transition Temperature in Iridium-Doped Hematite Layers Studied through Nuclear Resonant Scattering
K. Mibu, K. Mikami, M. A. Tanaka, R. Masuda, Y. Yoda, and M. Seto
Hyperfine Interactions **238**, 92-1 - 92-8 (2017).
DOI: 10.1007/s10751-017-1470-2
査読あり
- (3) Observation of Enhancement of the Morin Transition Temperature in Iridium-Doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin Film by ^{57}Fe -Grazing Incidence Synchrotron Radiation Mössbauer Spectroscopy
T. Mitsui, K. Mibu, M. Seto, M. Kurokuzu, S. P. Pati, T. Nozaki, and M. Sahashi
Journal of the Physical Society of Japan **85**, 063601-1 - 063601-4 (2016).
DOI: 10.7566/JPSJ.85.063601
査読あり
- (4) Local Structure and Magnetism of L1_0 -Type FeNi Alloy Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy Studied through ^{57}Fe Nuclear Probes
K. Mibu, T. Kojima, M. Mizuguchi, and K. Takanashi
Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 205002-1 - 205002-7 (2015).
DOI: 10.1088/0022-3727/48/20/205002
査読あり
- (5) Attempt to Measure Magnetic Hyperfine Fields in Metallic Thin Wires under Spin Hall Conditions Using Synchrotron-Radiation Mössbauer Spectroscopy
K. Mibu, T. Mitsui, M. A. Tanaka, R. Masuda, S. Kitao, Y. Kobayashi, Y. Yoda, and M. Seto

- Journal of Applied Physics **117**, 17E126-1 - 17E126-4 (2015).
DOI: 10.1063/1.4917189
査読あり
- (6) ^{57}Fe Polarization-Dependent Synchrotron Mössbauer Spectroscopy Using a Diamond Phase Plate and an Iron Borate Nuclear Bragg Monochromator
T. Mitsui, Y. Imai, R. Masuda, M. Seto, and K. Mibu
Journal of Synchrotron Radiation **22**, 427 - 435 (2015).
DOI: 10.1107/S1600577514028306
査読あり
- (7) メスバウアー分光法による界面磁性の解明
壬生攻
日本表面科学会第 83 回表面科学研究会講演資料集, 27 - 34 (2014).
査読なし (依頼解説記事)
- (8) Interface Magnetism of Co_2FeGe Heusler Alloy Layers and Magnetoresistance of $\text{Co}_2\text{FeGe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ Magnetic Tunnel Junctions
M. A. Tanaka, D. Maezaki, T. Ishii, A. Okubo, R. Hiramatsu, T. Ono, and K. Mibu
Journal of Applied Physics **116**, 163902-1 - 163902-5 (2014).
DOI: 10.1063/1.4898761
査読あり
- (9) 磁性ナノ薄膜のメスバウアースペクトロメトリー ^{119}Sn 核を用いた研究
壬生攻
RADIOISOTOPES **62** (2013) 939 - 946.
ISSN: 0033-8303
査読あり
- [学会発表](計 48 件)
- (1) 非磁性金属 TiN 上に作製したコバルトフェライト垂直磁化膜の電気伝導特性評価
田中雅章, 成瀬克芳, 野村幸佑, 谷口卓也, 本多周太, 小野輝男, 壬生攻
日本物理学会第 73 回年次大会
2018 年 3 月 22 日, 野田
- (2) Ir 置換した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の X 線吸収微細構造解析
野崎友大, S. P. Pati, 塩川陽平, 鈴木基寛, 壬生攻, M. Al-Mahdawi, 葉術軍, 佐橋政司
第 65 回応用物理学会春季学術講演会
2018 年 3 月 17 日, 東京
- (3) 電流・電圧印加条件下での放射光メスバウアー分光測定を試み
壬生攻
第 6 回先進的放射光メスバウアー分光研究会
2018 年 3 月 1 日, 名古屋
- (4) Thickness Dependence of Morin Transition Temperature in Iridium-Doped Hematite Layers Studied through Nuclear Resonant Scattering
K. Mibu, K. Mikami, M. A. Tanaka, R. Masuda, Y. Yoda, and M. Seto
International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 2017 (ICAME 2017)
2017 年 9 月 6 日, Saint Petersburg, Russia
- (5) イリジウムドーブヘマタイト薄膜の放射光メスバウアー分光
壬生攻
第 5 回先進的放射光メスバウアー分光研究会
2017 年 3 月 2 日, 名古屋
- (6) スピントロニクス材料開発のための放射光メスバウアー分光の有効利用 (招待講演)
壬生攻,
JAEA-QST 放射光科学シンポジウム 2017
2017 年 2 月 23 日, 佐用
- (7) Co_2FeGe ホイスラー合金/Ag エピタキシャル多層膜の界面構造・界面磁性評価
田中雅章, 中谷規之介, 壬生攻
日本物理学会 2016 年秋季大会
2016 年 9 月 14 日, 金沢
- (8) 核ブラッグモノクロメーターによる高温条件下全反射メスバウアー分光法の開発研究
三井隆也, 壬生攻, 瀬戸誠, 黒葛真行, S. P. Pati, 野崎友大, 佐橋政司
日本物理学会 2016 年秋季大会
2016 年 9 月 13 日, 金沢
- (9) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜のモーリン転移に対する重金属ドーブの影響の評価
三神和章, 安藤聡伸, 田中雅章, 壬生攻
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会
2016 年 9 月 13 日, 新潟
- (10) Co_2FeGe ホイスラー合金/Ag エピタキシャル

- ル多層膜の界面磁気特性の作製温度依存性
中谷規之介, 大久保篤伺, 浅井洵基, 田中雅章, 壬生攻
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会
2016 年 9 月 13 日, 新潟
- (11) Effect of Heavy Metal Doping on the Morin Transition of Epitaxial α - Fe_2O_3 (0001) Thin Films [in Japanese]
M. A. Tanaka, K. Mikami, S. Ando, and K. Mibu
第 39 回日本磁気学会学術講演会
2016 年 9 月 5 日, 金沢
- (12) Studies on Thin Iron-Oxide Films as Components for Spintronics Devices Using Conventional and Synchrotron-Radiation Mössbauer Spectroscopy (招待講演)
K. Mibu
The 2nd Mediterranean Conference on the Applications of Mössbauer Effect (MECAME2016)
2016 年 6 月 2 日, Cavtat, Croatia.
- (13) メスバウアー分光法を用いたスピントロニクス材料の研究 (シンポジウム講演)
壬生攻
第 63 回応用物理学会春季学術講演会
2016 年 3 月 20 日, 東京
- (14) パルスレーザー堆積法で作製した重金属ドーブ $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の反強磁性磁気異方性評価
安藤聡伸, 三神和章, 田中雅章, 壬生攻
第 63 回応用物理学会春季学術講演会
2016 年 3 月 19 日, 東京
- (15) 斜入射放射光内部転換電子メスバウアー分光法の開発研究
三井隆也, 壬生攻, 瀬戸誠
日本物理学会第 71 回年次大会
2016 年 3 月 19 日, 仙台
- (16) ヘマタイト薄膜研究への放射光メスバウアー分光利用提案
壬生攻
第 4 回先進的放射光メスバウアー分光研究会
2016 年 3 月 3 日, 名古屋
- (17) Setups for Synchrotron-Radiation Mössbauer Spectroscopy Using a Nuclear Bragg Monochromator at SPring-8 and Their Applications to Spintronics-
Related Thin Films (招待講演)
K. Mibu
The 5th International Workshop on Nuclear Resonant Scattering
2015 年 9 月 23 日, Hamburg, Germany
- (18) Studies on Local Magnetism of Kr^{+} -Irradiated Fe_3O_4 Films Using Synchrotron-Radiation Mössbauer Spectroscopy
K. Mibu, T. Mitsui, M. A. Tanaka, M. Kurokuzu, M. Seto, H. Yanagihara, E. Kita
International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 2015 (ICAME 2015)
2015 年 9 月 16 日, Hamburg, Germany
- (19) Investigations on Interface Magnetism of Fe-Containing Heusler Alloy Films through Mössbauer Spectroscopic Measurements
K. Mibu, A. Okubo, N. Nakatani, and M. A. Tanaka
20th International Conference on Magnetism (ICM2015)
2015 年 7 月 10 日, Barcelona, Spain
- (20) Evaluation of Magnetic Structures of Antiferromagnetic Thin Films for Electric-Voltage-Controlled Magnetic Recording through Mössbauer Spectroscopy
K. Mibu, T. Nozaki, N. Shimomura, S. P. Pati, and M. Sahashi
The 1st [ImPACT] International Symposium on Spintronic Memory, Circuit and Storage
2015 年 6 月 21 日, 東京
- (21) 放射光メスバウアー分光法を用いたスピントロニクス関連現象の研究 (招待講演)
壬生攻,
JAEA 放射光科学研究シンポジウム 2015
2015 年 3 月 16 日, 佐用
- (22) イオン注入マグネタイト薄膜の低温メスバウアー分光測定
壬生攻
第 3 回先進的放射光メスバウアー分光研究会
2015 年 3 月 5 日, 名古屋
- (23) メスバウアー分光による表面磁性の解明
壬生攻
日本表面科学会・第 83 回表面科学研究会

2014年11月21日, 東京

- (24) Measurement of Magnetic Hyperfine Fields in Metallic Thin Wires under the Spin Hall Condition Using Synchrotron-Radiation Mössbauer Spectroscopy
K. Mibu, T. Mitsui, M. A. Tanaka, R. Masuda, S. Kitao, Y. Kobayashi, Y. Yoda, and M. Seto
The 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2014)
2014年11月4日, Honolulu, USA

- (25) 円偏光放射光メスバウアー分光法を用いた Fe/Fe₃O₄ 反平行磁気結合界面の局所磁性探査
壬生攻, 三井隆也, 柳原英人, 田中雅章, 小林康浩, 瀬戸誠, 喜多英治
日本物理学会第69回年次大会
2014年3月30日, 平塚

- (26) 原子層制御交互蒸着法で作製した Co₂FeGe ホイスラー合金薄膜の界面磁性と電気伝導特性の評価
田中雅章, 前崎大輔, 大久保篤伺, 平松亮, 小野輝男, 壬生攻
日本物理学会第69回年次大会
2014年3月27日, 平塚

- (27) 埋もれた Fe/Fe₃O₄ 反平行交換結合界面の局所構造・局所磁性探査
壬生攻, 柳原英人, 喜多英治, 井上順一郎
日本物理学会2013年秋季大会
2013年9月28日, 徳島

- (28) 原子層制御交互蒸着法で作製した Co₂FeGe ホイスラー合金薄膜の界面磁性とトンネル磁気抵抗効果の評価
前崎大輔, 大久保篤伺, 村田敦, 石井友章, 田中雅章, 平松亮, 小野輝男, 壬生攻
日本物理学会2013年秋季大会
2013年9月25日, 徳島

- (29) Investigations on Local Structures and Magnetism of Fe/Fe₃O₄ Interfaces Using ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy
K. Mibu, H. Yanagihara, E. Kita, and J. Inoue
International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 2013 (ICAME 2013)
2013年9月2日, Opatija, Croatia

- (30) Investigations on Interface Magnetism of Heusler Alloy Films Using Local Probes

K. Mibu and M. A. Tanaka
International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon (USM2013)
2013年8月11日, 松江

- (31) Local Magnetism and Tunnel Magnetoresistance of Co₂FeGe Heusler Alloy Films Prepared by Atomically Controlled Alternate Deposition
M. A. Tanaka, A. Murata, D. Maezaki, T. Ishii, R. Hiramatsu, T. Ono, and K. Mibu
The 8th International Conference on Metallic Multilayers (MML2013)
2013年5月22日, 京都

〔図書〕(計2件)

- (1) Mössbauer Analysis
K. Mibu, M. A. Tanaka, and K. Hamaya
Springer Series in Materials Science **222**, Heusler Alloys (Springer) Chapter 14, 341 - 352 (2016).
DOI: 10.1007/978-3-319-21449-8_14

- (2) メスバウアー分光法
壬生攻
磁気便覧 (丸善(株)) 第4.2.4.b章
511- 514 (2016).
ISBN: 978-4-621-30014-5

〔その他〕
ホームページ等
<http://mibulab.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
壬生 攻 (MIBU KO)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40222327
- (2) 研究分担者
三井 隆也 (MITSUI TAKAYA)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号: 20354988
- (3) 連携研究者
田中 雅章 (TANAKA MASAOKI)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 50508405