

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17696

研究課題名(和文) 角度依存X線二色性分光による磁性薄膜・多層膜の磁気異方性と軌道状態に関する研究

研究課題名(英文) Magnetic anisotropy and electron orbitals in magnetic thin films and multilayers studied by angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism

研究代表者

芝田 悟朗 (Shibata, Goro)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：20747026

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題においてはベクトルマグネットを用いた角度依存X線二色性分光装置の改良を行い、従来以上に精密な磁場角度依存X線磁気円二色性(XMCD)の実験を行うことができるようになった。また、この手法を用いて強磁性体中の電子軌道の占有状態を調べるための具体的な方法論を確立した。さらに、(La,Sr)MnO₃やL10型FePtなど、スピントロニクス材料として期待される複数の強磁性体について角度依存XMCDの実験を行い、磁性薄膜の磁気異方性を議論するためには、従来考えられていた軌道磁気モーメントの異方性だけでなく、電子分布の異方性をも考慮に入れなければならないことを実験的に示した。

研究成果の概要(英文)：In the present research project, we have worked on the improvement of the vector-magnet apparatus for x-ray dichroism spectroscopy, which has allowed us to perform angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) experiments with higher precision than before. We have also established a methodology to investigate the electron orbital occupation in ferromagnets using this method. We have performed angle-dependent XMCD experiments on several ferromagnets such as (La,Sr)MnO₃ and L10-type FePt, which are candidates for spintronics materials. We have experimentally demonstrated that, in order to explain the magnetic anisotropy of ferromagnetic thin films, one has to take into account the anisotropy of the electron-density distribution in addition to the anisotropy of the orbital magnetic moment.

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 薄膜 強磁性体 X線磁気円二色性 遷移金属化合物 軌道磁気モーメント 電子軌道

1. 研究開始当初の背景

近年の薄膜成長技術の向上に伴い、原子層単位で構造を制御した磁性薄膜・磁性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・基板応力・次元性(膜厚)等の効果による飽和磁化・保磁力・磁気異方性の変化など、バルク材料では見られない薄膜・多層膜特有の特性が見られる。これらの磁気特性の発現機構をミクロな観点から明らかにし、望みの特性を持つ材料の制御指針を見出すことは、基礎・応用の両面において重要であると考えられる。

磁性薄膜・多層膜の研究においては、放射光を用いた X 線磁気円二色性(XMCD) が有効な手法の一つとして広く用いられている。XMCD は、放射光により発生させた左右円偏光軟 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や軌道磁気モーメント・価数や結晶場分裂などの情報が得られること、薄膜など体積の小さい試料に対しても強いシグナルが得られること、等の点が特長である。さらに、XMCD スペクトルの磁場方向依存性および入射角度依存性を調べることにより、スピン磁気モーメントや軌道磁気モーメントだけでなく、スピン偏極した d 電子の軌道分極に関する量 (magnetic dipole moment と呼ばれる) を抽出できることが理論的に提唱されている。他にも、円偏光の代わりに直線偏光を用い、同時に磁場を光軸と垂直な方向に印加して二色性を調べると、偏光ベクトル方向への軌道分極の状態を反映したスペクトル(X 線磁気線二色性、XMLD) が得られ、入射光方向の磁化成分や軌道分極を見る XMCD とは相補的な情報が得られる。しかし、通常の XMCD 実験装置では磁場が光軸と並行な方向に固定されていることから、磁場方向と入射光角度を独立に制御することが実験的に困難であり、上記のような研究はこれまでほとんど行われていなかった。

我々はこれまでに、上記のような実験を可能にするためのベクトルマグネット XMCD・XMLD 実験装置の開発に取り組んできた。本装置では、入射光軸に平行/垂直な 2 軸の超伝導コイルを組み合わせることで、さまざまな方向へ最大 1T の磁場を印加できるようになっている。また同時に、試料を回転させることで、試料に対する光入射角も磁場方向とは独立に制御できる。これを用いると、従来の磁場方向を固定した XMCD では観測されていなかったスピン密度分布の異方性に関する情報が得られることが期待される。一般に、磁性元素 d 電子の軌道状態はスピン軌道相互作用(SOI)を通じてスピン状態と結合していることから、軌道状態を明らかにすることはスピン状態すなわち磁性の発現機構を理解するのに重要な手がかりを与える。

2. 研究の目的

本研究課題では、上述の角度依存 XMCD・XMLD を中心とした放射分光法を用いて、金属および酸化物薄膜・多層膜におけるさまざまな特異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を目標とした。特に、磁場方向を自由に定めることのできる本実験装置の特色を活かし、強い垂直磁気異方性(PMA)を持つ系や、格子定数・膜厚等により磁気異方性を制御した系、軌道自由度を持つ系、等を対象に研究を行った。

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・XMLD 実験装置を用いて、酸化物/金属磁性薄膜および多層膜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・XMLD 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・XMLD 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 10T の磁場を印加可能な SPring-8 BL23SU 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同 BL39XU の硬 X 線 MCD 実験装置をそれぞれ用いた。

4. 研究成果

(1) LSMO 薄膜中におけるスピン密度分布の異方性の観測[論文 1][学会 1,5]

(La,Sr)MnO₃ (LSMO) は、巨大磁気抵抗やハーフメタル性などの特徴ある磁気特性を示す酸化物強磁性体である。LSMO 薄膜は、基板からの応力に応じて磁化容易軸が変化することが知られている。この原因を解明するため、SrTiO₃ (STO) および LaAlO₃ (LAO) 基板上に作製し異なる基板応力(伸張性および圧縮性)を加えた LSMO 薄膜に対して角度依存 X 線磁気円二色性(XMCD)の実験を行った。XMCD 強度の磁場方向依存性から、STO 基板の薄膜は面内磁化容易、LAO 基板の薄膜は面直磁化容易となっていることが確かめられ、先行研究と一致する結果を得た。さらに、通常の XMCD スペクトルとは異なるスペクトル成分が存在すること、およびその強度が基板に依存することが示された。この結果は、磁性を

担う電子の密度分布（スピン密度分布）が球状から歪んだ形状になっていること、さらにその形状の違いが両者の磁気異方性の違いに関係していることを示唆するものである。

また XMLD の実験も併せて行い、その結果、Mn のスピン軌道相互作用を通じて電子の密度分布が磁化方向に沿って上昇することが示された。

(2) 垂直磁化膜 FePt の磁気異方性の起源に関する研究[論文 3][学会 2, 4]

L10 型 FePt 合金は 10^6 J/m³ 以上に及ぶ強い垂直磁気異方性エネルギーを持ち、次世代の高密度磁気記録媒体の候補物質として期待されている。これについて、強い磁気異方性が生じる機構を探るため、Fe および Pt 元素に対する軟 X 線・硬 X 線 MCD 実験を行った。観測された Fe および Pt の軌道磁気モーメントの異方性は、単純な摂動論から予想される結果（Bruno モデル）とは異なっていたが、第一原理計算から予想されるものと一致した。この結果は、Pt の強いスピン軌道相互作用が FePt の磁気異方性に大きく寄与していることを示唆するものである。

さらに、磁場角度依存 XMCD の実験も行い、Fe のスピン密度分布が 3z²-r² 的になっていることも確認された。

(3) L10 型 FePt 薄膜の Co 置換効果[論文 2]

前述の研究(2)に関連して、FePt の磁気特性が Co 置換によってどのように変化するかを、XMCD および第一原理計算を用いて調べた。その結果、Fe および Co の価数は Co 置換を行っても変わらないことが示された。一方で、Co は Fe よりも小さな磁気モーメントしか持たないため、Co に伴って飽和磁化が次第に減少していくことが確認された。同様の傾向が第一原理計算でも確認された。これは先行研究の磁化測定で示されていた「Co により飽和磁化が増える」という結果とは逆になっており、理論と先行実験との食い違いを説明する結果になっている。

(4) コバルトフェライト CoFe₂O₄ の磁気的不活性層に関する XMCD を用いた研究[論文 4][学会 3]

スピネル型酸化物強磁性体 CoFe₂O₄ は垂直磁気異方性を示す化合物としてスピントロニクス材料の有力候補となっている。しかし、薄膜化した場合に界面付近で磁気的不活性層が形成されることが課題となっている。この磁気的不活性層の成因を探るため、様々な膜厚の CoFe₂O₄ 薄膜に対して XMCD 測定を行い、XMCD スペクトルとモデル計算との詳細な比較を行った。その結果、特に膜厚を減らした薄膜において、一部の Co イオンおよび Fe イオンの結晶内における位置が期待とは逆

になっていることが示され、磁気的不活性層がこれにより生じていることを示唆する結果となった。

(5) 希薄磁性半導体 Ge_{1-x}Mnx の[論文 5]

半導体に磁性元素を少量ドーピングすることにより、強磁性体と半導体の双方の性質をもつようになった材料を希薄磁性半導体と呼ぶ。本研究では、半導体 Ge に磁性元素 Mn を少量ドーピングした系である Ge_{1-x}Mnx の XMCD 実験を行った。その結果、Mn 濃度の揺らぎに由来して強磁性成分と常磁性成分が共存していることが明らかになり、磁気抵抗測定の結果と一致する結果が得られた。

(6) マグネタイト Fe₃O₄ 薄膜の Verwey 転移に関する角度依存 XMCD による研究[学会 6]

マグネタイト Fe₃O₄ は強磁性を示す典型的な鉄酸化物であるが、T=120K 前後において Verwey 転移と呼ばれる電荷・軌道秩序を伴う相転移を示すことが知られている。しかし、その機構の詳細は数十年におよぶ研究が行われた今も明らかになっていない。この機構解明につなげるべく、我々は角度依存 XMCD 実験による電子軌道状態の観測を試みた。この研究の過程において、フーリエ変換を用いたデータ解析法の改良があり、軌道磁気モーメントの異方性および XMCD スペクトルのわずかな異方性を従来よりも高い精度で求めることができた。得られた軌道磁気モーメントの異方性は、Verwey 転移を記述するモデルの一つである複素軌道モデルによってよく説明することができた。

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 5 件)(すべて査読有り)

[1] G. Shibata, M. Kitamura, M. Minohara, K. Yoshimatsu, T. Kadono, K. Ishigami, T. Harano, Y. Takahashi, S. Sakamoto, Y. Nonaka, K. Ikeda, Z. Chi, M. Furuse, S. Fuchino, M. Okano, J. Fujihira, A. Uchida, K. Watanabe, H. Fujihira, S. Fujihira, A. Tanaka, H. Kumigashira, T. Koide, and A. Fujimori: Anisotropic spin-density distribution and magnetic anisotropy of strained La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films: Angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism, npj Quantum Mater. 3, 3--1-6 (2018).

DOI: 10.1038/s41535-018-0077-4

[2] S. Sakamoto, K. Srinivasan, R. Zhang, O. Krupin, K. Ikeda, G. Shibata, Y. Nonaka,

Z. Chi, M. Sakamaki, K. Amemiya, A. Fujimori, and A. Ajan: Effects of cobalt substitution in L10-(Fe,Co)Pt thin films, Phys. Rev. B 96, 144437--1-5 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.144437

[3] K. Ikeda, T. Seki, G. Shibata, T. Kadono, K. Ishigami, Y. Takahashi, M. Horio, S. Sakamoto, Y. Nonaka, M. Sakamaki, K. Amemiya, N. Kawamura, M. Suzuki, K. Takanashi, and A. Fujimori: Magnetic anisotropy of L10-ordered FePt thin films studied by Fe and Pt L2,3-edges x-ray magnetic circular dichroism, Appl. Phys. Lett. 111, 142402--1-5 (2017). DOI: 10.1063/1.4993077

[4] Y. K. Wakabayashi, Y. Nonaka, Y. Takeda, S. Sakamoto, K. Ikeda, Z. Chi, G. Shibata, A. Tanaka, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka, A. Fujimori, and R. Nakane: Electronic structure and magnetic properties of magnetically dead layers in epitaxial CoFe204/Al203/Si(111) films studied by x-ray magnetic circular dichroism, Phys. Rev. B 96,104410--1-11 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.104410

[5] Y. K. Wakabayashi, R. Akiyama, Y. Takeda, M. Horio, G. Shibata, S. Sakamoto, Y. Ban, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, M. Tanaka, and S. Ohya, Origin of the large positive magnetoresistance of Ge1-xMnx granular thin films, Phys. Rev. B 95, 014417--1-6 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.014417

〔学会発表〕(計60件)

[1] G. Shibata, M. Kitamura, M. Minohara, K. Yoshimatsu, T. Kadono, K. Ishigami, T. Harano, M. Furuse, M. Okano, J.-i. Fujihira, S. Fujihira, H. Kumigashira, T. Koide, and A. Fujimori et al. (他9名): "Magnetic anisotropy and anisotropic spin-density distribution in strained La1-xSrxMnO3 thin films revealed by angle dependent XMCD", 18-th Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems (TJK18), 2018.

[2] K. Ikeda, T. Seki, G. Shibata, S. Sakamoto, Y. Nonaka, Z. Chi, Y.-X. Wan, M. Suzuki, M. Sakamaki, K. Amemiya, K. Takanashi, and A. Fujimori: "Magnetic field angle-dependent XMCD study of L10-ordered FePt thin films with perpendicular magnetic anisotropy", 18-th Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems (TJK18),

2018.

[3] Y. Nonaka, Y. K. Wakabayashi, G. Shibata, Y. Takeda, S. Sakamoto, K. Ikeda, Z. Chi, A. Tanaka, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka, R. Nakane, and A. Fujimori: "Cation distribution at the interface of epitaxial CoFe204/Al203/Si(111) films studied by x-ray magnetic circular dichroism", Junjiro Kanamori Memorial International Symposium, 2017.

[4] K. Ikeda, T. Seki, G. Shibata, T. Kadono, K. Ishigami, Y. Takahashi, M. Horio, S. Sakamoto, Y. Nonaka, M. Sakamaki, K. Amemiya, N. Kawamura, M. Suzuki, K. Takanashi, and A. Fujimori: "Anisotropic orbital magnetic moments in L10-ordered FePt thin films studied by Fe and Pt L2,3-edge x-ray magnetic circular dichroism", Junjiro Kanamori Memorial International Symposium, 2017.

[5] G. Shibata, M. Kitamura, M. Minohara, K. Yoshimatsu, T. Kadono, K. Ishigami, T. Harano, M. Furuse, M. Okano, J.-i. Fujihira, S. Fujihira, H. Kumigashira, T. Koide, and A. Fujimori et al. (他9名): "Magnetic anisotropy and anisotropic spin-density distribution in strained La1-xSrxMnO3 thin films revealed by angledependent XMCD", IUMRS-ICAM 2017 (15-th International Conference on Advanced Materials), 2017.

[6] Y. Nonaka, C. F. Chang, G. Shibata, X. Liu, S. Sakamoto, K. Ikeda, Z. Chi, A. Tanaka, M. Sakamaki, K. Amemiya, L. H. Tjeng, and A. Fujimori: "Angle-dependent XMCD study of magnetite Fe3O4", CEMS-QPEC Symposium on Emergent Quantum Materials, 2017.

〔その他〕

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/gshibatap/hys/home>

<http://wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

芝田 悟朗 (SHIBATA, Goro)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：20747026

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

坂本 祥哉 (SAKAMOTO, Shoya)

野中 洋亮 (NONAKA, Yosuke)

池田 啓祐 (IKEDA, Keisuke)

池 震棟 (CHI, Zhendong)

若林 勇希 (WAKABAYASHI, Yuki)