

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740210

研究課題名 (和文) 鉄隕石に由来する L10 型 FeNi 相の電子スピン状態の研究

研究課題名 (英文) Magnetic property of meteoritic L10-type FeNi phase

研究代表者 小嗣 真人

(KOTSUGI MASATO)

財団法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 材料電子状態解析チーム 研究員

研究者番号：60397990

研究成果の概要：我々は鉄隕石に由来する L10 型 FeNi 規則合金の磁気特性について、放射光を用いた直接的な解明を推進した。L10-FeNi 相が示す著しく巨大な磁気異方性の起源について、結晶構造と電子スピン状態と磁区構造を関連づけて議論を行なった。円偏光軟 X 線を用いた磁気円二色性測定(XMCD)を行なったところ、Fe の d 電子の軌道モーメントに面直方向に増大する特徴的な角度依存性が確認され、その一方 Ni においては有意な角度依存性は認められなかった。このことから、Fe の d 電子の軌道モーメントに起因して高い磁気異方性が発現することが示唆された。光電子顕微鏡(PEEM)を用いて磁区観察を行なったところ、微視的には面直磁化をもつことが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2600000	0	2600000
2008年度	700000	210000	910000
年度			
年度			
年度			
総計	3300000	210000	3510000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II (4303)

キーワード：MBE エピタキシャル, 表面界面物性, 磁気記録, 環境材料, 地球惑星内部構造

1. 研究開始当初の背景

近年の磁気記録媒体の高密度化には目を見張るものがある。L10 型の強磁性体は高い磁気異方性を示すことから、高い注目を集めている。現在は CoPt や FePt といった L10 型規則合金が主な研究対象とされているが、Pt は価格の高騰と資源枯渇の問題に直面しており、近い将来それらに代わる代替素材の登場が望まれている。

このような現状に鑑み、我々は安価で資源の潤

沢な Fe と Ni で構成される L10 型 FeNi 規則合金の利用を創案した。元来、L10-FeNi は隕鉄 (鉄隕石) の中で発見された、あるいは中性子線照射により作製のできる、希少な合金であるが、通常の不規則相 FeNi に比べて飛躍的に高い保磁力 (4.8kOe) と磁気異方性エネルギー ($1 \times 10^7 \text{ erg/cc}$ ($1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$)) を示すことが知られており、その磁気特性は垂直磁気媒体として有用なものである。

通常の FeNi 合金は不規則構造をとり、保磁力と磁気異方性の小さい軟磁性体に分類されるが、 $L1_0$ -FeNi の示す硬磁性的な振る舞いは磁性材料として大変興味深いものである。そこで我々は、FeNi 合金が $L1_0$ 型への規則化に伴って、どのようなメカニズムによって磁気異方性が增大するのか、物質科学的な立場から理解する試みに着手した。

2. 研究の目的

元来、磁気異方性は主としてスピン軌道相互作用に起因しており、結晶の格子や対称性を通じて、結晶場と密接に関連している。従って、磁気異方性のメカニズムを明らかにする為には、超格子の構造評価とともに、磁気モーメントのスピンおよび軌道成分といった電子スピン状態とを関連づけて議論することが重要である。

そこで、我々は放射光による X 線回折(XRD)と磁気円二色性(MCD)と光電子顕微鏡(PEEM)測定を用いて、多角的な物性評価を行った。特に Fe と Ni の L 吸収端における MCD では $2p \rightarrow 3d$ への双極子遷移を観測するため、磁気モーメントの担い手である $3d$ 電子のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを直接観測できる強力な実験手法である。更に、MCD の角度依存性を通じて、磁気異方性の起源となる $3d$ 電子状態の詳細を直接調査できるのが大きな特徴である。また、 K 吸収端における MCD では $1s \rightarrow 4p$ への双極子遷移に由来するため、 $4p$ 伝導バンドの磁気分極状態を調べることができる。Fe や Ni の $4p$ バンドの分極は隣接原子の $3d$ 軌道との混成によって生じ、微弱な MCD 信号が観測される。従って、 L 吸収端と K 吸収端で MCD を測定することによって、 $3d$ 電子に関する相補的な情報が得られる。また PEEM は空間分解された MCD 信号を数十 nm の分解能でスクリーンに直接投影できるため、試料上の微小領域の磁化を実空間で観察でき、磁気異方性と磁区構造の関連を調査できる。

また、表面界面磁性の分野では、Fe/Ni、Ni/Cu、Fe/Cu といった二層膜薄膜について多くの研究が成されており、これらの良く研究された系と本研究の FeNi 合金を比較しながらその磁気特性を議論した。

$L1_0$ 構造を有する FeNi 合金は、元来、隕鉄に含まれている物質であるため、地球上に存在する量は極めて限られており、材料として抽出できる量はごく微量である。従って、試料作製手法の確立は、応用研究に発展させるために重要である。そこで我々は、分子線エピタキシー(MBE)技術を用いて人工的に $L1_0$ -FeNi を作製することを試み

た。MBE は、精度良く膜厚を制御できるため、将来の応用範囲を拡大する為に意義がある。

$L1_0$ 型 FeNi 相は、*fcc* 構造を持つ Fe と Ni の規則合金として記述され、Fe と Ni 単原子層が c 軸方向にそって交互に積層した超格子構造をもつ (図 1a)。FeNi 相は全率固溶体であり、規則・不規則変態温度が極めて低いことから、 $L1_0$ 相の規則化には極めて長い時間を要する。地球惑星科学の分野では、熱的に絶縁された微惑星の内核で極めて緩やかな冷却(46 億年)を経て形成された、と考えられている。これまで人工的には、高温中で中性子を照射することにより作製が可能とされている。中性子照射により原子拡散を加速させることで規則化を促すものであるが、簡便とは言い難く大量生産にも向かない。そこで我々は、MBE 法によって人工的に $L1_0$ -FeNi を作製するとともに、隕石より抽出した天然 $L1_0$ -FeNi の物性を比較検討した。

3. 研究の方法

(1) 天然 $L1_0$ -FeNi の抽出

我々は Toluca 隕鉄から天然 $L1_0$ -FeNi の抽出を行った。抽出には 5% の HCL 水溶液による 1 週間の継続的にエッチングを行うことで、 $L1_0$ -FeNi 相のみの残留物として抽出に成功した (図 1b, c)。本試料は天然素材であることから、不純物や内包物などを厳格に確認する必要がある。そのため電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて組成と分布の評価を事前に行った。試料上

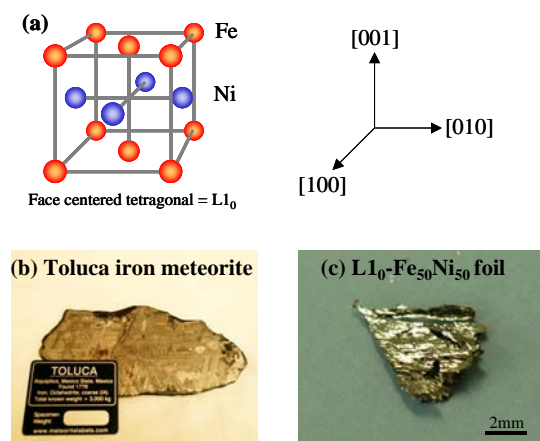


Fig.1 (a) Lattice structure of $L1_0$ -type ordered FeNi phase (b) Toluca iron meteorite. It shows Widmanstätten structure typically exhibits in iron meteorite. $L1_0$ -FeNi foil extracted from Toluca iron meteorite.

の異なる 23 点において組成を測定し平均値をとったところ、 $\text{Fe} = 50.425 \pm 1.69\text{at}\%$ 、 $\text{Ni} = 49.574 \pm 1.69\text{at}\%$ の結果が得られた。ほぼ $\text{Fe}:\text{Ni} = 1:1$ の組成比で均一に分布していることを確認された。

(2) 人工 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ の創製

人工の $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ の作製は MBE 法を用いて行われた。試料作製は東北大学金属材料研究所にて実施された。加熱処理した $\text{MgO}(001)$ 基板に、超高真空蒸着装置を用いて Cu バッファ層及び Fe/Ni 多層膜を成膜した。膜厚の見積もりは水晶振動子より得られた値を基準として用い、反射高速電子線回折(RHEED)強度の振動現象を利用することで精度良く見積もられた。また成長表面の平坦性及び結晶配向性の評価も同様に RHEED を用いたその場観察により行われた。作製した膜の表面構造の観察には、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた。MgO 基板上に Fe のシード層を 1nm 積層させ、次に 100°C で Au を 20 nm を積層させて、その後 Cu を 650°C で 50 nm 積層させた。そして Fe と Ni を単原子層毎に交互に 50 回繰り返して積層を行った。成長温度は 240°C であり、これは最も平坦な表面構造が観測された温度である。Cu 層は 0.9% の小さな格子ミスマッチより使用した。最終的に作製された $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 表面は(001)面に相当する。また SQUID を用いて磁化曲線を測定した結果、磁気異方性エネルギー $K_u = 4.8 \times 10^6 \text{erg/cc}$ を示し、また文献値 ($5.5 \times 10^6 \text{erg/cc}$) と良い一致であった。結果、作製のアプローチは全く異なるものの、二つの試料は似た物性を示すことが確認された。

天然 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ と不規則相 FeNi に対する XRD 測定は SPring-8 BL19B2 において大型デバインシュラーカメラを用いて行った。放射光を用いた XRD では実験室の XRD と比較して格段に高い S/N 比で試料の結晶構造を解析できるのが特徴である。X 線のエネルギーは 30keV に設定し、粉末化した天然 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 試料をキャピラリーに封入後、試料を回転させながら室温で 120 分間露光を行った。

L 吸収端の MCD 測定は SPring-8 BL25SU において実施された。入射角度に対する MCD の依存性を測定することで、磁気モーメントと磁気異方性の関係を調べた。放射光の光軸と試料面直 [001] の成す角度 (極角) を θ と定義し、試料の面直方向である [001] から面内 [010] 方向へむけての θ 依存性をとった。外部磁場は試料を飽和させるのに十分な 1.9T の磁場を電磁石により印加した。

印加方向は放射光の入射軸に対してほぼ平行の 10° の角度に固定された。測定は Fe と Ni について全電子収量法を用いた。キッカーマグネットを用いた 1Hz 偏光反転法により、MCD スペクトル測定を行った。得られた MCD スペクトルに対して磁気総和則を適用することで磁気モーメントに対する軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントを導出した。モーメント導出にあたり、曖昧なホール数の仮定を取り除く為、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの比を導出した。

Fe 及び Ni の K 吸収端に対する MCD は SPring-8 BL39XU で行った。天然 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ と不規則相 FeNi に対して、Fe と Ni の K 吸収端についてスペクトル測定を行った。2T の印加磁場は光軸と平行に印加され、X 線吸収は透過法を用いて検出された。円偏光の偏光切替は厚さ 0.45mm のダイヤモンド移相子を用いて行われ、円偏光切替に同期した信号 (=MCD 信号) をロックインアンプによって検出することで、 10^{-4} 以下の微小信号を高精度に得ることができた。

PEEM 測定は SPring-8 BL17SU に設置されたエネルギー分光型光電子顕微鏡を用いて、人工 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ と不規則相 FeNi の 2 種類の試料について磁区構造観察を行った。光エネルギーは Fe と Ni の L_3 吸収端に設定し、視野 $20\mu\text{m}$ で磁区構造測定を行った。装置の分解能は 35nm である。

4. 研究成果

(1) XRD による構造評価の結果

図 2 に天然 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 及び不規則相 FeNi の XRD の結果を示す。天然 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ では [001] 方向に超格子ピークが明確に観測されたのに対し、不規則相 FeNi 相に対しては [001] 方向にピークは観測されなかった (図 2b)。c 軸異方性が無い場合は消滅則により [001] ピークは消失するため、c 軸方向への正方晶歪みと超構造があることが示された。Rietveld 解析による格子定数の算出の結果、 $a = b = 3.5822 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.6072 \text{ \AA}$ と見積もられ、 $c/a = 1.0070$ が得られた。また [011] と [220] ピークに対してフィッティングを行い、積分強度比より規則度を見積もったところ、規則度 0.6082 ± 0.04 が得られた。この結果は天然 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ が L_{10} 型の規則構造をとることを意味している。 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ における第一原理計算では L_{10} 型構造が安定状態で、 $c/a = 1.0065$ とされており、実測値は理論値と良い一致を示している。従って、宇宙由来の天然試料が結晶性の良い L_{10} 型規則構造を形成していることが明らかになった。

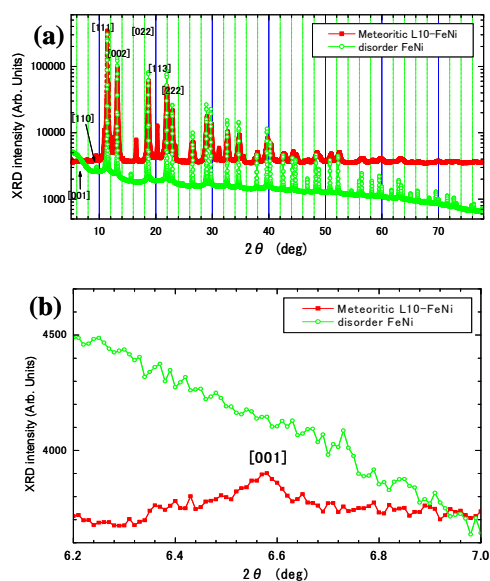


Fig.2 (a) XRD pattern (b) Extracted XRD pattern near [001] peak. L10-FeNi phase shows clear superstructure peak.

(2) MCDによる磁気モーメントの解析

図 3a,b は Fe と Ni の L 吸収端において得られた MCD スペクトルである。図 3c,d は、MCD スペクトルに総和則を適用し、導出された軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの比を角度に対してプロットしたものである。Fe と Ni の両元素は、天然 L10-FeNi と人工 L10-FeNi で共通する振る舞いを示した。Ni については有意な角度依存性は見られなかったが、Fe は大きく角度に依存性し、上向きに凸の振る舞いであった。算出されたスピンの項(分母)の値を確認したところ、スピンの項は殆ど角度に依存しておらず、主たる寄与は軌道の項によるものであった。Fe が極大をとる角度は [001] 方向となり、試料面直に相当する。L10-FeNi の示す強い垂直磁気異方性は、[001] に極大を持つ Fe 3d の軌道モーメントと正の相関を示すことがわかる。この軌道成分の [001] 方向への増大は、スピン軌道相互作用の寄与であり、Fe の 3d 電子の軌道磁気モーメントが L10-FeNi 相の磁気異方性の原因の一つと結論づけられる。また、Ni は角度依存性が認められなかった為、磁気異方性への寄与が小さいと言える。

この振る舞いを確認する為、次に K 吸収端において MCD 測定を行った。K 吸収端 MCD は 4p 分極を通して 3d 軌道磁気モーメントに関する知見を得ることができるため、L 吸収端 MCD で得られた結果と相補的な情報が期待される。図 4 は天然 L10-FeNi と不規則相 FeNi に対する Fe および Ni K 吸収端での MCD スペクトルを比較した

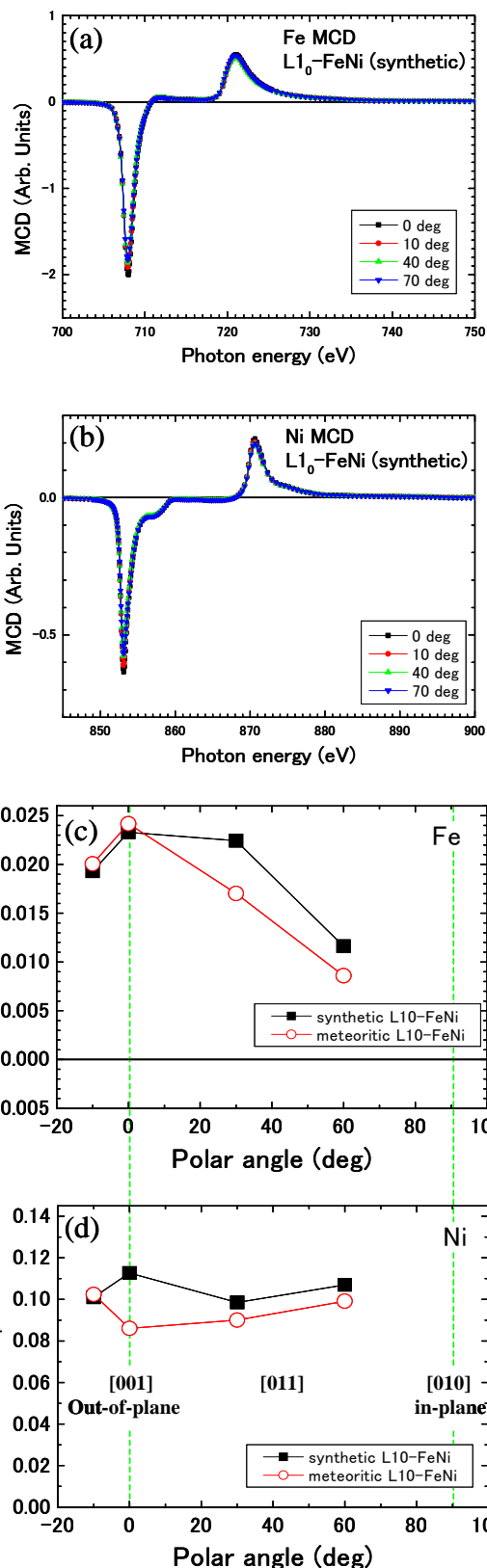


Fig.3 (a) MCD spectra obtained at L absorption edge of Fe (b) MCD spectra obtained at L absorption edge of Ni (c,d) Angular dependence of the ratio of orbital magnetic moment to spin magnetic moment.

ものである。Fe の $4p$ よりも Ni の $4p$ 分極に関して相違が見られる。これは、Ni $4p$ 軌道が隣接する Fe $3d$ 軌道との混成を通して分極し、天然 $L1_0$ -FeNi と不規則相 FeNi との間に相違があることを示しており、Fe L 吸収端で観測された垂直磁化に關する $3d$ 軌道磁気モーメントの磁気異方性の起源と密接に關係していることを裏付ける結果であるといえる。

このような Fe 軌道モーメントの振る舞いを代表的な二層膜とスピン軌道相互作用を踏まえて比較検討してみる。Fe/Cu や Fe/Ni といった磁性多層膜は長らく表面界面磁性の分野で盛んに研究が成されてきた系である。例えば Fe/Cu(001) は 4ML 以下において本相と同じく *fct* 構造をもち、面直磁化を示すことが知られている。理論計算によると Fe のスピン軌道相互作用の寄与は大きく、Fe 膜がバルク→表面第一層→単原子ワイヤー→表面上の孤立原子へと次元が低くなるに従って軌道モーメントが増大することが予測されている。 $L1_0$ -FeNi においては単原子層の Fe が 50 回積層されていることから、低次元化による Fe の軌道モーメントの増大は磁気異方性発現において整合性のある説明を与えるものと考えられる。

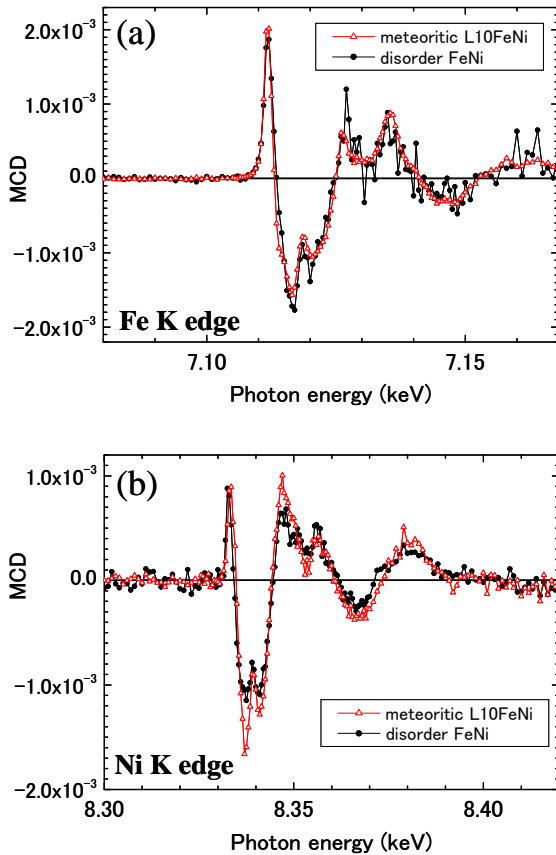


Fig.4 (a) MCD spectra obtained at K absorption edge of Fe
(b) MCD spectra obtained at K absorption edge of Ni

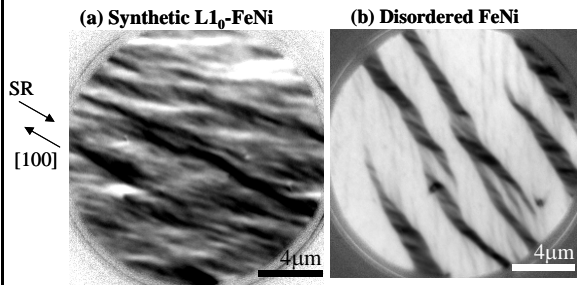


Fig.5 (a) Magnetic domain structure of synthetic $L1_0$ -FeNi
(b) Magnetic domain structure of disordered-FeNi phase

また Fe/Ni 界面においてもこれまで多くの研究が成されている。Fe/Ni bilayer では膜厚に依存して容易磁化軸が面内から面直へ転移することが知られている。転移点近傍における磁化軸の振る舞いは界面のテラス幅に依存し、テラス幅が狭いと緩やかに磁化軸の回転が起こるが、広い場合には急激に転移が起こる。現象論的には界面誘起の誘導磁気異方性として説明され、界面の平坦さも磁気異方性の制御に重要となる。嶋らの報告に寄れば、 $L1_0$ -FeNi における磁気異方性は、格子歪み (c/a) の影響は相対的に弱く、むしろ規則度に強く依存する。従って、界面の制御が今後の磁気異方性向上のため重要となる。

(3) PEEM による磁区構造解析

磁気異方性と磁区構造の関連性を調べる為に、我々は MCD-PEEM を用いた磁気イメージングを人工 $L1_0$ -FeNi と不規則相 FeNi に対して行った。得られた磁区構造を図 5a,b に示す。 $L1_0$ -FeNi においては幅の狭い微細な磁区構造が観測されたのに対し、不規則相 FeNi では幅の広い磁区構造が観測された。 $L1_0$ -FeNi は試料の面内回転による磁区コントラストの変化が観測されなかったことから面直成分を持つことが明らかになった。一方で不規則相 FeNi においては 4 種類の磁区コントラストが確認されたことから、面内磁化と結論づけられた。これらの磁区構造は Fe と Ni において同じ磁区構造が観測され、Fe と Ni は強磁性的な結合を形成していることが確認された。また $L1_0$ -FeNi において観測された磁区は細長い異方性のある磁区を形成しており、縞の向きは $[100]$ 方向に相当する。本試料は面直である $[001]$ 方向に容易磁化軸を持つが、面内に限定すると $[100]$ と $[010]$ に向きやすい、現時点でこの磁区構造の起源を完全には説明することは困難であるが、形状磁気異方性と関連して $[100]$ に沿った磁区構造が形成されているものと推察される。

(4) 今後の展望

我々は、放射光 XRD と MCD と PEEM 測定を利用し、L1₀-FeNi の示す高い磁気異方性について、構造と電子状態と磁区構造を関連づけて議論を行った。試料は天然の L1₀-FeNi と、人工の L1₀-FeNi の両方が準備された。

MBE を用いて精度良く L1₀-FeNi を作製することができた。天然 L1₀-FeNi の XRD 測定をしたところ、0.697% の c 軸歪みを観測し、規則度は 0.608 であった。理論値と一致する結果であった。

L 吸収端の MCD 測定を行った結果、天然・人工 L1₀-FeNi の振る舞いは共通であった。特に、Fe の軌道磁気モーメントは大きな角度依存性を示し、磁気異方性の起源であることが示された。一方、Ni では有意な角度依存性は見られなかった。また K 吸収端の MCD 測定は、L 吸収端の MCD を裏付ける結果であった。PEEM 測定では、不規則相 FeNi は面内に磁化をもつ幅の広い磁区が示されたが、L1₀-FeNi においては面直磁化成分をもった幅の狭い磁区が観測された。

今回得られた結果は、今後の磁気異方性向上のための指針、つまり磁気記録密度を増大させるための重要な指針として活用されることが期待される。

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)

①Y. Kotani, M. Kotsugi et al. "X-ray nano-spectroscopic characterization of a molecularly thin ferromagnetic Tix-1CoxO2 nanosheet" Applied Physics Letters 93 (2008) 093112 1-3 (査読有り)

②M. Kotsugi et al. "Easy-axis rotation in meteoritic iron probed by photoelectron emission microscope (PEEM)" Surface Science 601 (2007) 4326-4328 (査読有り)

③M. Kotsugi et al. "Application of photoelectron emission microscopy (PEEM) to extraterrestrial materials, Surface Science 601 (2007) 4764-4767 (査読有り)

④W. Kuch, M. Kotsugi et al. "Huge magnetocrystalline anisotropy of x-ray linear dichroism observed on Co/FeMn bilayers" Physical Review B 75 (2007) 224406 1-7(査

読有り)

[学会発表] (計 8 件)

①M. Kotsugi 他 "MCD, XRD, PEEMを用いた隕石由来L10-FeNiにおける電子スピン状態の研究" 第 22 回 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2009 年 1 月 10~12 日 (東京大学 東京)

②M. Kotsugi 他 "MCD, XRDを用いた隕石由来L10 型FeNi相の電子スピン状態の研究" 日本物理学会 2008 年秋季大会 2008 年 9 月 20~23 日 (岩手大学 岩手)

③M. Kotsugi 他 "光電子顕微鏡を用いた隕鉄(鉄隕石)の磁気イメージング" 第 32 回日本磁気学会学術講演会 2008 年 9 月 12~15 日 (東北学院大学 仙台)

④M. Kotsugi 他 "隕鉄(鉄隕石)に由来するL10 型FeNi相の電子スピン状態研究" 第32回日本磁気学会学術講演会 2008 年 9 月 12~15 日 (東北学院大学 仙台)

⑤ M. Kotsugi 他 "Magnetic property of meteoritic L10-type FeNi phase studied by PEEM, XRD and XMCD" 6th International Conference on LEEM/PEEM 2008 年 9 月 7~11 日 (Trieste イタリア)

⑥M. Kotsugi, et al. "Magnetic property of L10-type FeNi phase studied by PEEM, XRD and MCD" 2008 Material Research Society (MRS) spring meeting 2008 年 3 月 27 日 (サンフランシスコ アメリカ)

⑦小嗣真人 他 "XRDとMCDによるL10 型FeNi相の構造と磁気特性測定" 日本放射光学会 第 21 回年会 2008 年 1 月 12 日(滋賀県 立命館大学)

⑧小嗣真人 他 "鉄隕石由来L10 型FeNi相の電子状態観測" 日本物理学会 2007 年 9 月 24 日(北海道 北海道大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小嗣 真人 (KOTSUGI MASATO)

財団法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 材料電子状態解析チーム 研究員

研究者番号 : 60397990

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者