

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05261

研究課題名(和文)鉄薄膜界面の電子状態変化による界面磁気構造・相転移の制御

研究課題名(英文)Control of interfacial magnetic structure and phase transition induced by electronic structure modulation at iron thin film interface

研究代表者

河内 泰三 (Kawauchi, Taizo)

東京大学・生産技術研究所・技術専門職員

研究者番号：80401280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：物質の表面・界面では、原子の電子状態の連続性に不連続が存在し、磁性体の表面・界面における磁気的性質は、バルクとは異なる磁気構造や磁気相転移を呈することが期待される。本研究では、我々が開発した、 ^{57}Fe メスbauer分光に ^{57}Fe 同位体積層法を組み合わせることで、深さを分解した“断面磁気観測法”を用いて、酸化鉄マグネタイト単結晶表面に、 $^{57}\text{Fe}_{304}$ をエピタキシャル成長させ、表面と単結晶バルクとの間で、磁気異方性と磁気相転移の描像の違いを実験的に確認に成功した。さらに第一原理計算を用いて、実験的に観測された磁気構造は、表面からバルクに連続的に変化するノンコリニア磁気構造を示唆することが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性体薄膜界面では、基板との相互作用の結果、磁気モーメントと交換相互作用がバルク中とは異なる。このとき、磁気構造と磁気相転移の相転移温度、臨界指数は、薄膜全体にわたって同様であると、これまで考えられてきた。近年、界面では磁気相転移温度が膜内部と異なり上昇する可能性が理論的に指摘されている。即ち、薄膜界面局在強磁性が存在する可能性が指摘されている。本研究では、鉄薄膜-誘電体接合界面を対象として、誘電体分極を活用し、磁気相転移温度、臨界指数及び磁気構造に関して、界面から膜中に向かって深さ分解測定を行うことにより、薄膜界面磁性の磁気構造及び相転移現象を解明し、更にその制御性を探索する。

研究成果の概要(英文)：At the surface and interface of a material, discontinuity exists in the continuity of the atomic electronic states, and it is expected that the magnetic properties at the surface and interface of a magnetic material will exhibit magnetic structures and magnetic phase transitions different from those in the bulk. In this study, we used a depth-resolved "cross-sectional magnetic observation method" developed by combining ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy with ^{57}Fe isotope stacking, and successfully epitaxially grown $^{57}\text{Fe}_{304}$ on the surface of an iron oxide magnetite single crystal and experimentally confirmed the difference in the magnetic anisotropy and magnetic phase transition between the surface and the bulk single crystal. Furthermore, using first-principles calculations, it was found that the experimentally observed magnetic structure suggests a non-collinear magnetic structure that changes continuously from the surface to the bulk.

研究分野：表面界面磁性

キーワード：表面磁性 ノンコリニア磁気構造 表面磁気相転移

1. 研究開始当初の背景

磁性薄膜界面では、接合面における相互作用による電子状態変化により、バルクとは異なる磁気特性を示すということが、磁性超薄膜の先行研究で一般的に知られている [e.g. R. Allenspach, et al., Phys. Rev. Lett., 69, 3385(1992), Th. Detzel, et al., J. Magn. Magn. Mat., 152, 287 (1996)]. 一方、磁気相転移や磁気構造は、磁性薄膜の場合でも、バルクと同様に、協同現象である。従って、一般的には、表面・界面と膜中の区別なく、相転移温度、臨界指数、磁気構造は均一になると解釈されている [e.g. N. C. Coon, et al., Phys. Rev. Lett., 59, 2463 (1987), P. J. Jensen, et al., Europhys. Lett., 18, 463 (1992)].

しかし実際には、界面磁気異方性がバルクと異なる場合、磁気双極子相互作用・交換相互作用との競合の結果、界面から膜中に向かって連続的に変化するノンコリニア構造が発現することが指摘されている [L.R.Silva, et al., J.Phys.C,18, 6199(1985), K. Binder, et al., Phys. Rev. Lett.,52,318(1984)]. 最近我々は、MgO(100)上の鉄薄膜に関して、同位体ラベルメスbauer分光と理論計算により、ノンコリニア磁気構造の発現を示した [T. Kawauchi, et al., Phys. Rev. B, 95, 014432(2017)]. 更に相転移に関しても、磁性薄膜界面における交換相互作用がバルクの値より 1.6-1.7 倍まで増大した場合には、界面局在磁性が発現することが理論的に指摘されている。そして、界面磁気相転移温度もバルクより大幅に上昇することも指摘されている。このように、磁性薄膜界面において、磁気相転移、磁気構造共に、磁性元素における軌道電子状態変化に伴う交換相互作用によって、バルクとは異なる界面局在磁性の発現を示唆する研究結果が報告されている。しかし、これまで界面局在磁性を実験的に示した例はない。

2. 研究の目的

本研究では、界面ノンコリニア磁気構造と界面 Fe 3d 軌道電子占有数及び電子状態変化との相関を実験的及び理論的に解明する。界面ノンコリニア磁性の明確な解明に繋がるアプローチとして、電子若しくは正孔ドープにより界面 d 軌道電子スピン状態を変調させることが有効となる。本研究の学術的独自性は、我々が開発した“断面磁気観測法”で、これまで観測できなかった界面局在磁気異方性、ノンコリニア磁気構造とその臨界現象及び相関長を実験的に観測する点にある。更に、誘電体分極の変調を積極的に活用し、界面 3d 電子への電子若しくは正孔ドープによる界面ノンコリニア磁気構造制御して観測することにある。

3. 研究の方法

本研究で用いる“断面磁気観測法”では、同位体 ^{57}Fe 層を選択的に観測可能なメスbauer分光法及び放射光核共鳴散乱法を用いる。本手法は、 ^{57}Fe 層の位置における Fe の化学状態、スピン状態、磁化方向を調べることができる。界面から任意の位置に ^{57}Fe プローブ層を挿入した試料を作成する。成膜は、超高真空装置中で行い、成膜中の表面は、反射高速電子線回折で調べる。

本手法は、 ^{57}Fe 原子核の、核スピン $1/2$ の基底状態から核スピン $3/2$ の第一励起準位への磁気双極子遷移を利用する。強磁性状態では準位がゼーマン分裂し、磁気量子数の変化 $m=0, \pm 1$ の 6 遷移が許される。6 つの遷移の準位間隔から内部磁場が、相対強

度から磁化方向を解析できる。

放射性同位体を用いたメスバウアー分光法(CEMS)では、励起 X 線源のエネルギーを掃引することにより、図 5 に、 Fe_3O_4 の強磁性 - 常磁性磁気相転移を観測した結果を示す。[T. Kawauchi, et al., Hyp. Int., 238, 75 (2017)].

放射光核共鳴散乱法(NRS)では、励起遷移間の干渉効果により時間スペクトル上に現れる“量子うなり”を観測する。放射光の偏光方向(電場 E_0 , 磁場 H_0 , 波数ベクトル k_0)と内部磁場 B_{hf} の関係で決定される遷移選択則により、表 1 のように量子ビート周波数が変化する。放射光を低視斜角入射条件で方位角を掃引し、量子うなりの周波数変化を観測することで、磁化方向分布を決定する。

第一原理計算は、界面ノンコリニア磁性・磁気相転移に寄与する界面電気磁気効果を理論的に求める。研究体制は、実験に関しては、試料成膜・結晶構造評価、CEMS 測定、NRS 測定及びスペクトル解析までを、河内が担当する。技術的補佐を東京大学生産技術研究所・教授・福谷克之(研究者番号：11228900)が行う。得られた実験データをもとに、界面における磁性の理論計算に関しては、三浦が行う。実験での測定結果と、理論計算の整合性及び物理的解釈の合理性評価に関しては、河内が行う。

4. 研究成果

マグネタイト (Fe_3O_4) は、その魅力的な物理的性質から多くの注目を集めている。さらに、それは四面体 A と八面体 B の 2 つの鉄サイトからなる逆スピネル構造を有する。しかし、 Fe_3O_4 の表面領域とバルクの磁気臨界挙動の違いはまだ明らかにされていない。表面での対称性の低下は、表面での交換相互作用と磁気異方性がバルクと比較して変化する可能性があるため、スピン配向や相転移などの表面での磁気特性に大きな影響を与える[1]。本研究では、転換電子メスバウアー分光法 (CEMS) と理論計算により、 Fe_3O_4 (100) の表面領域の磁気構造と臨界挙動を調査した。[2] 室温での CEMS 測定は深さ選択的に行われ、メスバウアー分光法の表面感度を高めるために、 Fe_3O_4 (100)表面に厚さ 20nm の ^{57}Fe (95%濃縮)を堆積して $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層を作製した。実験的に、 Fe_3O_4 (100)の表面領域は深さ方向に非共線磁気構造を持ち、深さ 0 ~ 20nm 内の磁化方向は面内から深さ 200 ~ 350nm の領域で $\langle 111 \rangle$ に変化することがわかった。 Fe_3O_4 (100)表面の磁気結晶異方性エネルギーは、DFT 計算により $-1.75\text{erg}/\text{cm}^2$ と推定され、面内磁化が優先されることが示された。閉包ドメイン構造の影響を考慮して全磁気エネルギーを評価すると、非共線領域が 200 nm より大きい場合に非共線磁気構造が安定することがわかり、これは今回の実験とよく一致しています。CEMS スペクトルは、300 ~ 862 K の範囲のさまざまな温度で測定されました。サンプル表面に $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$ (20 nm) 層が形成されているため、CEMS スペクトルは主に 0 ~ 20 nm の表面領域を反映していることに注意してください。温度が 578 K から 862 K に上昇すると、ゼーマン分裂が明らかに減少し、磁気相から常磁性相への転移を示しています。臨界温度はバルクの温度とほぼ同じでしたが、臨界指数は A サイトと B サイトでそれぞれ 0.24 ± 0.01 と 0.28 ± 0.01 と評価されました。臨界温度付近では、表面の磁化方向は面内方向からランダムな方向に変化するようです。また、表面領域における臨界指数はバルク磁鉄鉱の臨界指数よりも大幅に小さいことが示されており、これは表面領域が 3 次元ハイゼンベルグモデルではなく 2 次元 XY モデルによって記述されることを示唆しています。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kawauchi Taizo, Miura Yoshio, Asakawa Kanta, Fukutani Katsuyuki	4. 巻 4
2. 論文標題 Magnetic structure and phase transition at the surface region of Fe304(100)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 115001 ~ 115001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2399-6528/abc8da	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Taizo Kawauchi, Yoshio Miura, Kanta Asakawa, Katsuyuki Fukutani
2. 発表標題 NONCOLLINEAR MAGNETIC STRUCTURE AND TWO-DIMENTIONAL PHASE TRANSITION AT THE SURFACE REGION OF FE304(100)
3. 学会等名 International conference on the application of Mosbauer effect 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taizo Kawauchi, Katsuyuki Fukutani, Niklas Bonninghoff and Jinn P.Chu
2. 発表標題 Observation of Softened Phonons on the Surface of Fe-based Metallic Glass Thin Films
3. 学会等名 The 22nd International vacuum congress（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taizo Kawauchi, Yoshio Miura, Kanta Asakawa, Katsuyuki Fukutani
2. 発表標題 NONCOLLINEAR MAGNETIC STRUCTURE AND TWO-DIMENTIONAL PHASE TRANSITION AT THE SURFACE REGION OF FE304(100)
3. 学会等名 International conference on the application of the Mossbauer effect 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河内 泰三
2. 発表標題 Mossbauer spectroscopy of B20-type FeGe Thin Film Epitaxially grown on Si(111)
3. 学会等名 International conference on the application of the Mossbauer Effect (国際学会)
4. 発表年 2019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
研究分担者	三浦 良雄 (Miura Yoshio) (10361198)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・グループリーダー (82108)	

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
---------	---------