

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686007

研究課題名(和文) 電圧印加時の電子分光による強磁性半導体のキャリア誘起磁性に関する研究

研究課題名(英文) Induced magnetism studied by magnetic spectroscopy under external field

研究代表者

岡林 潤 (Okabayashi, Jun)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70361508

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,700,000円

研究成果の概要(和文)：磁性不純物や界面が誘起する磁気相互作用の創出を目的として、外場による相互作用の操作を目指した研究を展開してきた。そのための内殻電子・磁気分光測定装置の立ち上げを行い、スピンと軌道磁気モーメントの計測を進めた。これにより、酸化物半導体の酸素欠陥を介した交換相互作用について、ドナー準位を介した交換相互作用を検討した。また、強磁性合金と酸化物MgOの界面での垂直磁気異方性を誘起する起源が、FeとOの化学結合に起因する軌道磁気モーメントの異方性であることをX線磁気円二色性により突き止めた。これらの結果は、外場印加による制御性を議論するための知見を与えるものとなった。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the controllability of the exchange interaction by external fields in magnetic impurities and magnetic interfaces. We developed the new instruments for magnetic spectroscopy measuring the spin and orbital magnetic moments. We discussed two topics: (i) the donor-exchange interaction through the oxygen vacancies in magnetic oxide semiconductors and (ii) the mechanism of perpendicular magnetic anisotropy at the interface between ferromagnetic alloys and MgO. We found that the Fe-O chemical bonding becomes an essential role, which brings the control of anisotropy by the external fields.

研究分野：電子分光

キーワード：電子分光 磁気分光 スピントロニクス 界面

1. 研究開始当初の背景

半導体と磁性体の研究を融合させた新しい学問分野であるスピントロニクスは、トランジスタ動作をスピン制御により行う手法や、電流に代わるスピン流を用いてジュール熱によるエネルギー散逸を抑えた素子開発などにおいて注目されている。これらは、今日の深刻なエネルギー不足や環境問題を解決する省エネ技術として有望視されている。特に、電荷-スピン信号の高効率な変換は、磁気抵抗をスイッチに用いた磁気記憶素子(MRAM)の開発に結びつく。現在、素子化が進められている強磁性金属を用いた室温動作 MRAM 素子では、磁化反転に必要な電流密度が 10^6 A/cm² 程度に大きくなり、発熱が避けられない点が問題となっている。そのため、低電流にて磁化反転を起こす材料の開発が高速かつ正確に動作する素子開発に必要となっている。

全磁化が小さく、スピン偏極率の高い特性を持つ強磁性半導体(Ga,Mn)As などが有用な材料として挙げられる。GaAs 中にて 3 %程度の希薄な Mn イオン間に強磁性相互作用がはたらき、全磁化が小さいことに着目し、金属素子に比べて 2 桁小さい 10^4 A/cm² の電流密度にて磁化反転が可能となる。全磁化が小さく、微弱電流にて磁化が反転するため、高効率な電気 スピン変換のモデルケースとなっている。しかし、強磁性転移温度が 150 K 程度なので、室温動作の観点から室温強磁性半導体を用いた磁化反転素子が必要となる。そのためには、酸化物半導体を母体として用いた強磁性半導体が有用であると考えられる。これを用いた室温かつ低電流の注入にて磁化反転を可能にする電気 スピン高効率変換材料と素子の開発が急務となっている。

一方、室温にて強磁性を示す金属長薄膜と絶縁体の界面を利用することで、室温にて低電力磁化反転を実現させる上で有効であると考えられている。さらに、磁性超薄膜と絶縁体 MgO の界面では、界面垂直磁気異方性を発現し、垂直磁化を実現できることから注目を集めている。その発現機構の解明が材料設計において急務となっている。

2. 研究の目的

室温にて高効率な電気 スピン変換の実現を目指して、新規材料開発と低電流にて磁化反転を可能にする材料系の開発を行うことを目的とする。特に、下記の 2 項目を進めることにより、酸化物絶縁体と磁性元素の相互作用の解明を行うことを目指し

た。

- (1) 酸化物磁性半導体の新規合成と酸素欠陥を介した強磁性相互作用の解明
- (2) 酸化物絶縁体 MgO とホイスラー合金の界面における軌道磁気モーメントが誘起する相互作用の解明

これらの材料系における電圧印加時の電子・磁気分光法を開発し、物性制御に取り組むことにより、低消費電力にて動作する材料開発につなげることを最終的な目標としている。

3. 研究の方法

(1) 電子・磁気分光装置の開発

X 線吸収分光(XAS)と X 線磁気円二色性(XMCD)装置の開発を行い、高効率に試料の測定を進められる環境を整備した。高エネルギー加速器研究機構放射光施設(KEK-PF)ビームライン BL-7A(東大理スペクトル化学研究センターつくば分室内)にて、1.2 T まで印加できる電磁石を用いた XMCD 装置を建設した。試料に電圧などの外場を印加できるように真空マニピュレータを工夫した。また、検出器については、通常の電子収量法のみならず、部分蛍光収量法を行うためのシリコンドリフト検出器を導入し、試料内部の元素別な磁気情報を得ることが可能となった。

この装置を用いて、軟 X 線領域の XAS, XMCD 測定および元素別磁化曲線を測定について高効率に行えるようになり、様々な試料(特に 3d 遷移金属を含む試料)に適用され、成果を挙げている。

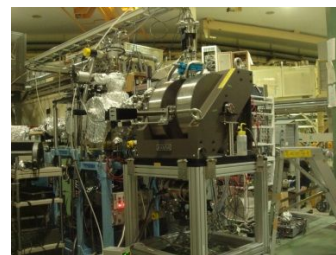


図 1: 本研究課題にて立ち上げた XAS, XMCD 装置(KEK-PF, BL-7A: 東大理)。

(2) 酸化物薄膜作製

強磁性酸化物を堆積するための試料蒸着装置を導入した。申請者が開発してきた n 型室温強磁性半導体 SnO₂ は、ゾル・ゲル法を用いて合成した多結晶試料である。これを中心とした新物質系をマグネトロンスパッタ法による結晶成長のターゲットとして用い

ること、 $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ 基板上に薄膜堆積が可能となる。合成時の酸素分圧量、基板温度を調整して作製する。これにより、酸素欠陥による強磁性的な交換相互作用を増強する新規材料開発に繋げることができるようになった。

4. 研究成果

(1) 新規な酸化物強磁性半導体の創出

室温にて磁性イオン間の強磁性的な交換相互作用を安定化するには、酸化物半導体の酸素欠陥を介した交換相互作用が必要であることが示唆されている。その中で、交換相互作用の増強には、異種元素の強ドーピングによるホッピングエネルギーの安定化が有力であることに着目した試料合成を進めてきた。n型半導体のドナー準位を介した交換相互作用の実現を目指した材料設計を進めた。

本研究にて立ち上げた XAS, XMCD 装置による詳細なスペクトル解析から電子・磁気状態を議論した。特に、XAS, XMCD とメスbauer分光を組み合わせて、電子状態を明確にできたことが、本研究において初めて可能となったことであり、今後の材料研究に波及効果をもたらす。遷移金属元素の価数を正確に決定し、Fe, Ni を共ドーピングした SnO_2 では、図2のバンドダイアグラムにより強磁性出現が期待できることがわかった。酸素欠陥量に基づくスペクトル変化を系統的に調べることで、強磁性的な交換相互作用について論文発表を行った。

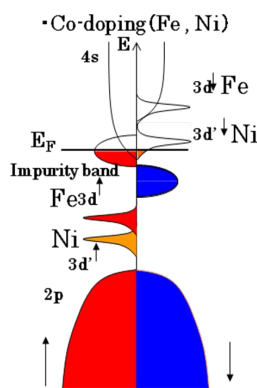


図2: Fe, Ni を共ドーピングした SnO_2 のバンド構造の模式図。

(2) 酸化物絶縁体 MgO と FeCo 合金の界面でのスピン・軌道磁気モーメントの精密計測

絶縁体 MgO と強磁性金属 Fe や Co の超薄膜との界面での垂直磁気異方性を用いた磁

化反転の研究が近年盛んに行われている。特に、ホイスラー合金はスピン偏極率が高く、高効率なスピン注入を実現できることから注目されている。MgO とホイスラー合金の界面の電子・磁気状態の理解は必須となっている。界面の軌道磁気モーメントの異方性を元素別に調べることによる物理的な起源の解明には至っていなかった。本研究では、Fe/MgO 界面、ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}$ の界面に着目し、元素別軌道磁気モーメントの異方性の精密計測を行い、軌道異方性について徹底的に調べた。

主な結果は、図3に示すように、Fe, Co の L 吸収端での XAS, XMCD スペクトルからスピン・軌道磁気モーメントの異方性を導出した。MgO との界面では、Co より Fe の方の軌道異方性が支配的であり、垂直磁気異方性を発現する機構であることが明確となった。さらに、Fe 3d 軌道のうち、 $3d_{z^2}$ 軌道と酸素の $2p_z$ 軌道の化学結合により、軌道磁気モーメントが増大するものと結論づけた。これは、界面の Fe-O の化学結合を用いれば、界面垂直磁気異方性を誘起できる一般法則として普及すると考えている。図4のように、Co では、フェルミ準位が上昇し、3d 軌道の占有率に異方性が生じないことになる。さらに、軌道磁気モーメントの異方性から、磁気異方性定数を見積もり、軌道異方性により説明できることを明確にした。

これらの結果は、スピントロニクスの研究に軌道磁気モーメントの異方性による磁化制御の可能性を付与する結果となり、スピンオービトロニクスにつながる基礎的な研究と位置づけられる。

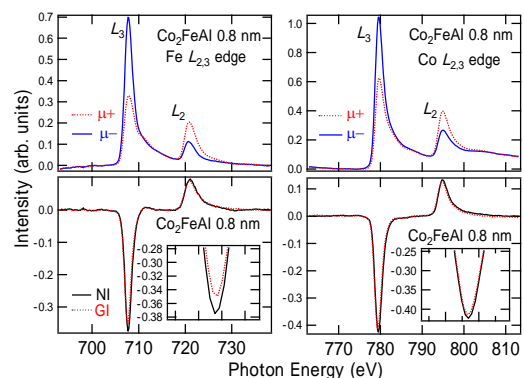


図3: Co_2FeAl の Fe, Co L 吸収端の XAS および XMCD. XMCD の角度依存性(NI, GI)と拡大図を下段に示す。

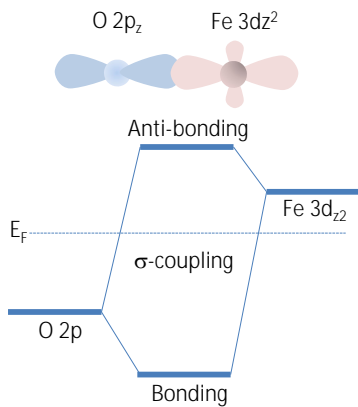


図 4: Fe3d_{z²} 軌道と O 2p_z 軌道の混成状態の模式図。

(3) 今後の展望

放射光磁気分光は、試料からの光電子を補う試料電流を吸収強度として計測する。そのため、試料に電圧を印加した動作時の電子分光は困難とされていた。蛍光収量法による測定を用いれば可能であるが、磁気総和則を適応できないなど、物性量（スピン、軌道角運動量）を計測するには不十分であった。そこで、スピントロニクス素子に電圧を印加した状態での Operando 磁気分光の計測技術の開発をさらに進める。電圧の印加による界面での双極子モーメントの制御を実現できれば、低消費電力素子開発に直結する。電圧によるスペクトル形状の変化を観測し、軌道角運動量が電圧により変化していることを示唆している結果を得たが、変化が微量であるため、精密測定の必要性が増している。今後、印加電圧に依存した詳細な変化を調べることにより、新しい磁気分光手法の開発に結びつけられる。さらに、これらの研究を今後すすめることにより、微弱な外場に応答する透明磁石や超高記録密度の磁気記録媒体の創出が可能となり、低消費電力デバイスを用いた豊かな社会の実現に貢献できるものと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

1. J. Okabayashi, J.W. Koo, H. Sukegawa, S. Mitani, Y. Takagi, and T. Yokoyama, Perpendicular magnetic anisotropy at the interface between ultrathin Fe film and MgO studied by angular-dependent x-ray magnetic circular dichroism, Appl. Phys. Lett.

105, 122408 (2014). 査読あり

2. Jun Okabayashi, Shoutaro Ueno, Yuki Wakisaka, Takafumi Kitazawa, Temperature-dependent EXAFS study for spin crossover complex: Fe(pyridine)₂Ni(CN)₄, Inorg. Chimica Acta **426** (2014) 142. 査読あり
 3. J. Okabayashi, H. Sukegawa, Z. Wen, K. Inomata, and S. Mitani, Large anisotropic Fe orbital moments in perpendicularly magnetized Co₂FeAl Heusler alloy thin films revealed by angular-dependent x-ray magnetic circular dichroism, Applied Physics Letters **103**, 102402 (2013). 査読あり
 4. J. Okabayashi, S. Kono, K. Nomura, and Y. Yamada, Mössbauer and x-ray absorption studies of Fe and V co-doped SnO₂, J. Okabayashi, S. Kono, et al., Hyperfine Interactions **217**, 99 (2013). 査読あり
 5. J. Okabayashi, K. Nomura, S. Kono, and Y. Yamada Magnetization enhancement in room-temperature ferromagnetic Fe-Mn co-doped SnO₂, Japanese Journal of Applied Physics **51**, 023003 (2012). 査読あり
 6. J. Okabayashi, S. Kono, Y. Yamada, and K. Nomura, Magnetic and electronic properties of Fe and Ni codoped SnO₂, J. Appl. Phys. **112**, 073917 (2012). 査読あり
- 〔学会発表〕(計 23 件)
1. J. Okabayashi, T. Koyama, and D. Chiba, Observation of perpendicular magnetization in Cu layer inserted between Co and Pt layers, 応用物理学会、東海大学(神奈川) 2015年3月12日
 2. 岡林潤、J.W.Koo, 介川、三谷、内殻磁気円二色性を用いた Fe/MgO 界面における垂直磁気異方性の起源の解明、日本放射光学会、立命館大学(京都) 2015年1月10日
 3. J. Okabayashi, H. Sukegawa, S. Mitani, Fe-O chemical bonding for large anisotropic orbital magnetic moments at Co₂FeAl/MgO interface studied by x-ray magnetic circular dichroism, Physics and Application of Spin-related Phenomena in Semiconductors, 東京大学, 2014年12月15日
 4. J. Okabayashi, H. Sukegawa, and S. Mitani, Large anisotropic Fe orbital moments in perpendicularly magnetized Co₂FeAl Heusler alloy thin films revealed by XMCD, Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM), Hawaii, USA, Nov. 8. 2014.

5. J. Okabayashi, J.W. Koo, H. Mukegawa, and S. Mitani, Interface perpendicular magnetic anisotropy between ultrathin Fe film and MgO studied by x-ray magnetic circular dichroism, 応用物理学学会、北海道大学 2014年9月14日
6. J. Okabayashi, S. Ueno, and T. Kitazawa, Temperature-dependent EXAFS study for spin crossover complex: Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄], International Conference on Molecular Magnets, St. Peterburg (ロシア), July 5. 2014.
7. 岡林潤、介川、三谷、垂直磁気異方性を示すホイスラー合金 Co₂FeAl と MgO 界面の内殻磁気円二色性、放射光学会 (2014.1.10 広島)
8. J. Okabayashi, H. Sukegawa, S. Mitani, Large anisotropic Fe orbital moments in perpendicularly magnetized Co₂FeAl Heusler alloy thin films revealed by angular-dependent x-ray magnetic circular dichroism, 応用物理学学会 (2014. 3. 18 青山学院大、神奈川)
9. J. Okabayashi, ROOM-TEMPERATURE FERROMAGNETISM IN TRANSITION METAL CO-DOPED SnO₂, (INVITED) International Symposium of Industry and Applications in Mossbauer Effects (ISIAME), 大連 (中国), 2012年9月4日
10. 岡林潤、河野伸、山田、野村、X線吸収分光とメスバウアー分光による新規室温強磁性半導体の電子・磁気状態解析、XAFS 討論会 (鳥取) 2012年9月7日

〔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〕

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/spectrum/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡林 潤 (OKABAYASHI JUN)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号：70361508

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし