

薄膜界面の格子ひずみを用いた磁気異方性の能動的制御

Active Control of Interfacial Magnetic Anisotropy by Strain

(応用物理学会推薦)

代表研究者 東京大学大学院理学系研究科

岡林 潤

The University of Tokyo

Jun Okabayashi

We have investigated the novel phenomena combining spins, orbitals, and lattice strain with active controlling. In particular, the control of orbital states with reversible strain is one of novel researches in *Orbitronics*. To clarify the orbital states, we developed a novel system for the spectroscopies under applying strain in the element-specific x-ray magnetic circular and linear dichroisms (XMCD/XMLD) for the materials exhibiting perpendicular magnetic anisotropy (PMA). The orbital and quadrupole moments depending on the lattice strain can be detected by XMLD for cobalt-ferrite CoFe_2O_4 thin films. The relationship between strain and orbital states was clarified by this method and we found that the strained Co sites in $3d^7$ configuration contribute to the large PMA, which is also consistent with the results of the structural analysis by x-ray diffraction. These results open up a research field of orbital control by reversible strain in the manipulation of magnetic anisotropy as *orbital elastic effect*.

研究目的

低消費電力にて動作する磁気記録デバイスの開発を目指したスピントロニクスの研究分野では、電流により生じるジュール発熱を抑え、低電力にて高速な磁化反転を可能にする技術の開発が必須である。また、これからの情報化社会では、高記録密度化のために垂直磁気記録方式の利用が必須となる。従来の面内磁化膜では、漏れ磁場の影響によりナノスケールの素子化において限界がある。そのため、漏れ磁場の無い垂直磁気異方性（PMA）材料と、面内-面直間を制御できる系の創出が切望されている。しかし、垂直磁気異方性は軌道磁気モーメントと関連しており、軌道磁気モーメントを計測できる手法が限られているため、材料設計指針が立っていないのが現状である。特に、磁性薄膜の界面では格子ひずみが生じており、これを外的に操作することで電子状態を変調できれば、自在に軌道モーメントと磁気異方性の制御が可能となり、既存の概念を超えた機能性を付与できる。

そこで本研究では、薄膜界面に生じるひずみを

能動的に制御し、垂直磁気異方性を人工的に操作できる技術を開発する。そのために、スピンと軌道磁気モーメントを計測できる磁気円二色性(XMCD)、および格子変調に伴う電荷分布の偏りから生じる電気四極子モーメントを計測する磁気線二色性(XMLD)測定法を応用して、垂直磁化膜の磁気分光法を開発する。この新手法を用いて「格子ひずみの変調を用いた磁気異方性の操作を実現させる」ことを目的とする。本助成により、垂直磁化膜のXMLD法を世界で初めて確立し、様々な磁性薄膜界面でのひずみと軌道磁気モーメントの相関を解明し、スピンのみでなく軌道成分を操作する全く新しい「スピノービトロニクス」に資する材料設計・超高記録密度デバイス応用への指導原理の創出につなげることを目的として、研究を進めてきた。

研究経過と考察

本課題では、スピネル型磁性酸化物 (CoFe_2O_4) に着目し、物質内に誘起される格子ひずみを積極的に用いることに着目した。Co 組成の変調により、面

内に格子ひずみを導入し、軌道磁気モーメントを操作出来ることを示した。「ひずみ効果による軌道磁気モーメントの操作を世界で初めて実証し、面内-面直の磁気異方性の操作を実現させる。」

本研究が進展することにより、ひずみと軌道磁気モーメントの関係について様々な物質系において定式化でき、磁気弾性効果 (Magneto-elastic) の軌道版 (orbital-elastic) として「軌道弾性効果」の全く新しい概念を創出できる。これは、「磁歪^{じわい}効果」に従来のマクロな現象論ではなく、ミクロな電子論的な理解を初めて与えることに相当し、固体物理学の教科書を更新するほどのインパクトがある。また、材料設計において、ひずみを操作することによるスピン軌道相互作用の制御に関する研究も進展する。強誘電体への電場印加により、強磁性体との界面における格子ひずみを可逆的に変調できる特徴を活かすアイデアである。さらに、トポロジカル物性の制御や柔らかいフレキシブル基板上での軌道制御などの新しい学理展開を進めていくことが本研究の特色である。

図1の三角関係に示すように、スピンと軌道の間はスピン軌道相互作用により結合し、スピンとひずみの間は磁気弾性効果が支配する。しかし、軌道とひずみの間の理解は不十分である。本研究ではこれに着目し、ひずみを用いた軌道磁気モーメントの操作について電子論に基づく微視的理解を進める。そして、界面磁気異方性の操作に関して軌道磁気モーメントとその高次の四極子モーメントを取り入れた新しい界面スピンオービトロニクス物質の設計を展開できることが本研究の特色である。

ここでは、本研究にて進めてきた物質系のうち、コバルトフェライトにおける PMA の起源と導電性の制御について世界で初めて実証できたので、その結果を報告する。

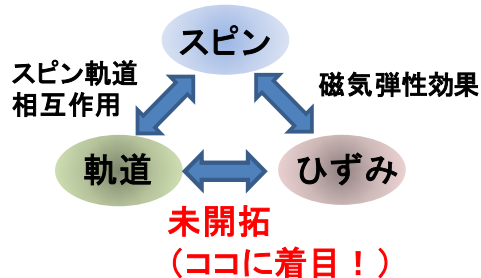


図1, 本研究の着眼点. 独自の技術により、ひずみと軌道の相関を明確にする学理構築を目指す。

1. スピネル型酸化物磁性体 CoFe_2O_4 が示す垂直磁気異方性の起源の解明 (Phys. Rev. B 2022に掲載)

図2のスピネル構造では、 O_h と T_d の対称性を持つユニットが複数存在する複雑な構造をとる。コバルトフェライトでは、 $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ の電子配置は、 O_h 対称性の下で軌道縮退を生じるために (図2(a))、大きな軌道磁気モーメント (m_{orb}) の創出が期待できる。 m_{orb} は PMA に直結するため、いかに m_{orb} を増大させる物質群を創出できるかが鍵となる。本研究では、 CoFe_2O_4 を中心に、ひずみによる垂直磁気異方性の誘起を実現できる理由を探り、今後の物質設計につなげることを目指し、その起源を X 線磁気分光と理論計算により調べた。

Co フェライトの XMCD および XMLD では、Fe は価数と対称性の異なる 3 サイト ($\text{Fe}^{3+}(\text{O}_h)$, $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$, $\text{Fe}^{2+}(\text{O}_h)$) から成る構造を示す。さらに、 $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$ は他と反平行スピン配列であるため、Fe の XMCD スペクトルは微分形の複雑なスペクトル形状となる。一方で、スペクトル強度からこれら 3 成分の存在比が判るため強力な実験手法である。一方、Co は 1 成分で説明できる (図2(c))。配位子場理論計算を用いたシミュレーションによりスペクトルの再現性を試み、 Fe^{2+} の成分が少ないことが判った。これはメスバウアー分光などの他の分光実験と一致する。そして、

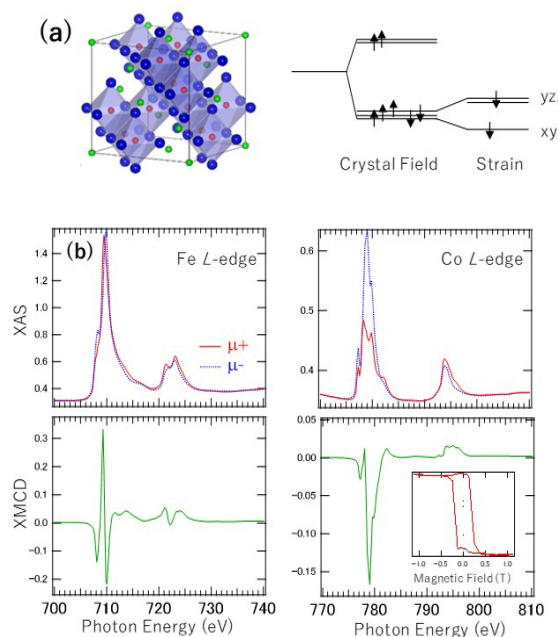


図2, PMA を示す CoFe_2O_4 の XMCD, XMLD スペクトル. (a) 結晶構造と $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ 軌道状態の説明図. (b) Fe, Co の XMCD, 挿入図には、XMCD による磁化曲線を示す。

スペクトル解析から、陽イオン欠損量を定量解析できる新手法を開発した。これは、スペクトル強度比と組成比を連立させ、欠損量の導入により方程式を解くことから、陽イオン欠損量を定量評価できる方法を見出した。

Co フェライトでは、Co 組成により Co^{2+} ($3d^7$ 電子配置)イオンの周囲が局所的に 1.5%程度ひずみ、大きな軌道磁気モーメントを誘起することが起源であることを明確にできた。構造変化と磁気状態の精密測定により、これは、軌道弾性効果の一種であることが判った。Co 組成に応じて PMA を示す Co フェライトは、スピントロニクス（スピンオービトロニクス）素子への応用に直結する物質群として有望であり、レアメタルフリーなひずみが誘起するスピン軌道物性を切り拓く可能性を秘めている。

本研究により、格子ひずみが及ぼす磁気異方性について軌道弾性の立場から調べることができた。格子ひずみによる磁気状態の変化は磁気弾性効果と呼ばれるが、その背景には軌道状態の変調が本質的であること、その計測を XMCD, XMLD にて捉えられることを初めて明確にできたものと考えている。そして、ひずみと磁気異方性の間の軌道弾性効果を活かした物質設計への指導原理を得るための礎を築くことができた。

2. スピネル型酸化物 CoFe_2O_4 の伝導性—絶縁性薄膜の合成とその軌道状態の解明 (Phys. Rev. Mater. 2023 に掲載)

逆スピネル構造を持つコバルトフェライト ($\text{Fe}^{3+}(\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, CFO) は、古くから高いキュリー温度を持つ強磁性（フェリ磁性）絶縁体として知られ、フェライト磁石やトンネル型スピンフィルター素子などに利用されてきた。また近年、膜面の面内方向に引張歪みを持つ CFO 薄膜が PMA を示すこと、さらに Fe が過剰な CFO ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$, $0 < x < 1$) 薄膜で垂直磁化が安定するために、PMA を示す強磁性絶縁体層としてスピントロニクスの分野での利用が期待されている。本研究では、Fe サイトに空孔を追加したマグヘマイト型絶縁性 (Insulative) CFO ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$, I-CFO) と Fe^{2+} , Fe^{3+} 間の伝導を可能にするマグネタイト型の導電性 (Conductive) CFO ($\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, C-CFO) の選択的な成膜方法を確立し、メスbauer分光測定と X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定および電気伝導特性評価から導電性と陽イオン価数・陽イ

オン欠陥の相関について調べた。

パルスレーザー堆積手法 (PLD) におけるターゲット材料を変えることで、C-CFO と I-CFO の作り分けができること、結晶構造の変化、伝導性の変化を Co 組成に対して系統的に行った。ともに PMA を示すことも判った。

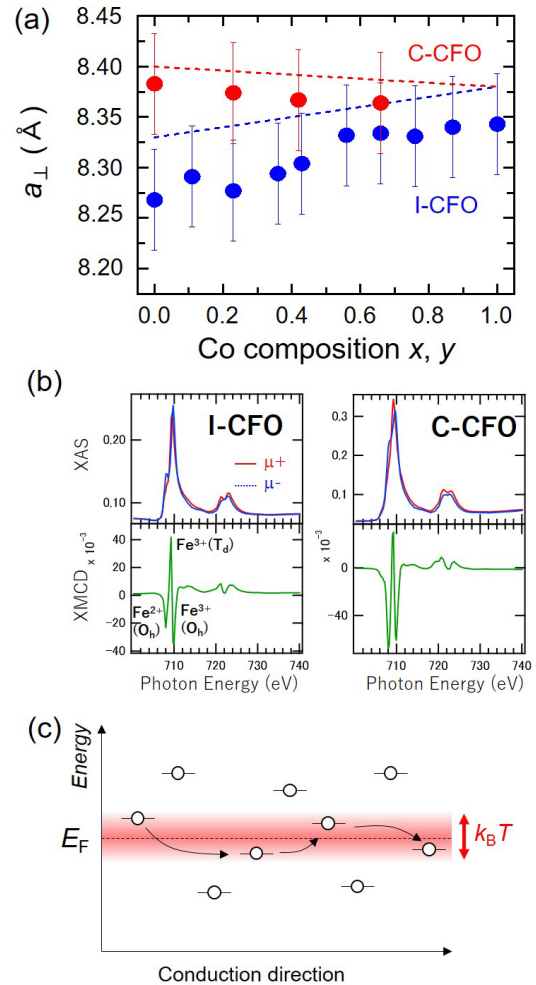


図 3, (a) C-CFO, I-CFO の Co 組成に対する面直方向の格子定数の変化. (b) C-CFO, I-CFO の Fe L 端の XMCD. (c) C-CFO におけるホッピング伝導の模式図.

図 3 のように、格子定数の系統的な変化を調べ、Co 組成によるひずみ印加について明確にした。そして、同組成であっても C-CFO と I-CFO では磁化曲線に違いがあることが判った。C-CFO の伝導特性からは、アレニウスプロットに従う熱活性化型の電気伝導であることが判った。

C-CFO, I-CFO の XMCD では、 $\text{Fe}^{2+}(\text{O}_h)$ のピーク強度の変化から CFO の磁気伝導には Fe^{2+} が不可欠

であることが図 3b のように XMCD により初めて判り、伝導機構の解明に繋がった。このことから、図 3c のように 2 種類の Fe サイト間のホッピング伝導が支配的であること、PMA の起源は Co サイトに起因していることについて明確にできた。

このように、本研究により構造と元素別のスピン軌道状態の精密計測を行えるようにできた。本研究を基盤として今後は、誘電体と強磁性体の接合における軌道弾性効果などに展開していくことにより、新しい物性物理学の開拓を進めていく予定である。

研究の発表

口頭発表

1. Jun Okabayashi, Masaaki A Tanaka, Masaya Morishita, Hideto Yanagihara, and Ko Mibu, Origin of Perpendicular Magnetic Anisotropy in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ Thin Films Studied by X-ray Magnetic Circular and Linear Dichroisms 応用物

理学会, 2021.9 (オンライン)

2. 岡林潤、田中雅章、森下雅也、柳原英人、壬生攻, XMCD を用いた Co フェライトの陽イオン欠陥の定量解析, 日本磁気学会, 2022.9 (信州大)

誌上発表

1. Jun Okabayashi*, Masaaki A. Tanaka, Masaya Morishita, Hideto Yanagihara, and Ko Mibu, Origin of perpendicular magnetic anisotropy in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ thin films studied by X-ray magnetic circular and linear dichroisms, [Phys. Rev. B. 105, 134416 \(2022\).](#)
2. Masaya Morishita, Masaaki A. Tanaka, Shyuta Honda, Jun Okabayashi, and Ko Mibu, Controlling of conductivity in cobalt-ferrite thin films grown by pulsed laser deposition, [Phys. Rev. Mater. 7, 054402 \(2023\).](#)