

斜入射放射光メスbauer分光法による鉄基薄膜の局所磁性探査 —鉄表面の磁気フリーデル振動の観測に成功—

三井隆也

量子科学技術研究開発機構 〒678-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

スピントロニクス研究に資する鉄基薄膜の磁性評価や表面を一原子層毎に磁性探査できる新しい計測技術を開発した。本手法では、放射光から発生させた高輝度 ^{57}Fe メスbauer γ 線を $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ 同位体置換試料に臨界面以下の角度で照射して、薄膜表面で全反射した γ 線のスペクトルが観測される。本稿では、斜入射メスbauer分光法の原理を説明すると共に、 $\text{Fe}(001)$ 表面に誘起された磁気フリーデル振動を初めて直接観察することに成功した応用実験を紹介する。

1. はじめに

近年、低消費電力電子デバイスを実現する新しい電子技術としてスピントロニクスが注目されている。スピントロニクスでは、固体中で伝導電子のスピンの緩和する目安の距離であるスピン拡散長（数十～数百 nm）のスケールで物質のサイズや物理的性質を制御することが必要である。従って、その発展のためには、ナノテクノロジーの応用と共に、物質の磁化状態や電子スピン分極に関する局所的な情報の蒐集が不可欠となる。一方、スピントロニクス材料では鉄を含む磁性薄膜が多く利用されているが、鉄基薄膜の局所環境を探る手段としては、原子核による γ 線の共鳴吸収スペクトルから原子核周辺の電子状態を探る ^{57}Fe メスbauer分光法が極めて有効である^{1,2)}。メスbauer分光の実験では γ 線源と吸収体（試料）に相対速度を与え、ドップラー効果で γ 線エネルギーを変動させ、相対速度の関数として共鳴吸収スペクトルを観測し、解析で求めた核の超微細相互作用（内部磁場、アイソマーシフト、電気四重極相互作用）から、表面磁性、電子密度や電場勾配に関する情報が得られる（Fig. 1(a)）。

通常、メスbauer分光の実験は透過法で行われるが、基板上に作製した薄膜試料の測定では、ガス比例計数管を用いた反射配置の内部転換電子検出法が利用される。ところがガス比例計数管による測定は実験環境が制約され、低温、磁場中や低プローブ濃度試料の測定は困難となる。この問題点を補い、特殊環境下での薄膜の局所磁性探査を可能にする方法として斜入射配置のメスbauer分光法が挙げられる^{3,4)}。この方法では、入射角で γ 線の侵入長を制御しながら薄膜からの全反射 γ 線を測定することで、1～50 nm の深さ分解能を持つスペクトルを得ることができる。このような分解能は、透過法や内部転換電子検出法で

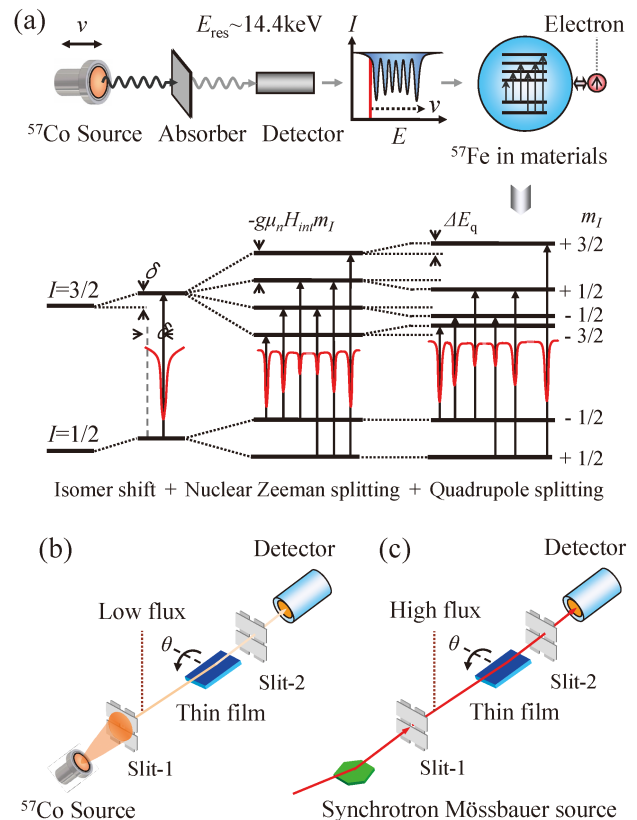


Fig. 1 (Color online) (a) ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy and Hyperfine splitting of the nuclear levels; δ is the isomer shift, g is the nuclear g -factor, μ_n is the nuclear Bohr magneton, H_{int} is the internal magnetic field, m_I is the nuclear magnetic spin quantum number, and ΔE_q is the quadrupole splitting. (b) and (c) show optics for grazing incidence studies using a ^{57}Co source and a synchrotron Mössbauer source, respectively.

は得られないため、斜入射メスbauer分光に関する多くの基礎研究が行われたが、指向性が無い放射性同位体線源による従来法では強度不足の問題からこれまで実用化には至らなかった (Fig. 1(b)).

最近、著者らは⁵⁷Feを95%富化した反強磁性体単結晶(⁵⁷FeBO₃)の電子散乱が禁制で核共鳴散乱が許容となる回折を利用して放射光から放射性同位体線源の約10万倍も高輝度で、高指向性の⁵⁷Feメスbauer- γ 線を発生させ^{5,6)}、それを鉄基薄膜に全反射させて試料表面を迅速に磁気構造解析できる斜入射メスbauer分光法を実用化した (Fig. 1(c))⁷⁾。さらに、この測定法の高度化として、超高真空中で製作した⁵⁷Fe/⁵⁶Fe同位体置換試料を利用して鉄基薄膜の清浄表面を一原子層毎に調べるIn-situ斜入射メスbauerプローブ分光法を開発した⁸⁾。本稿では、筆者らがこれまでにSPRING-8の量子科学技術研究開発機構の専用ビームライン(BL11XU)で開発を進めてきた斜入射メスbauer分光法の原理と検証実験について説明した後、斜入射メスbauerプローブ分光法で行ったFe(001)表面に生じる磁気フリーデル振動の検証実験について紹介する。

2. 斜入射放射光メスbauer分光法の原理

斜入射放射光メスbauer分光法の原理を鉄薄膜によるメスbauer- γ 線の全反射現象の理論考察を通して説明する。考察する光学系をFig. 2(a)に示す。

直線(π)偏光した γ 線を光軸に対して垂直方向に磁化した鉄薄膜に斜入射照射し、 $\Delta m = 0$ の2本の核共鳴準位を選択励起した後、薄膜表面で全反射されるメスbauer- γ 線のスペクトルを計算する。この時、入射および反射 γ 線の電場比と γ 線の反射強度は、視射角 θ と屈折角 θ_d を

用いて式(1), (2)でそれぞれ与えられる。

$$\text{電場比(フレネルの式)} \quad R(\theta, E) = \frac{E_{ref}}{E_{in}} \cong \frac{\theta - \theta_d}{\theta + \theta_d} \quad (1)$$

$$\text{反射強度(全反射スペクトル)} \quad I_{ref} = |R(\theta, E)|^2 \quad (2)$$

ここで、屈折角 θ_d は入射角 θ と感受率 χ_d の関数として式(3)で与えられ、散乱特性を決める感受率 χ_d は電子散乱の感受率 χ_e と核共鳴散乱の感受率 χ_n の和として式(4)で与えられる。注目すべきは、 γ 線の全反射では、電子散乱(連続状態の散乱過程)と核共鳴散乱(離散状態の共鳴励起過程)の2つのチャンネルがあり、観測者は光子が何れのチャンネルを経て検出器に到達するかを区別できないため、電子散乱と核共鳴散乱の間に干渉が起こることである。このように連続的なチャンネルと離散的なチャンネルの間の量子干渉に由来する現象は、ファノ共鳴と呼ばれている⁹⁾ (Fig. 2(b))。

$$\text{屈折角} \quad \theta_d = |\sqrt{\theta^2 + \chi_d}|^2 \quad (3)$$

$$\text{感受率} \quad \chi_d = \chi_e + \chi_n \quad (4)$$

感受率は、電子散乱振幅および核共鳴散振幅($\Delta m = 0$)を用いて式(5)で与えられる。

$$\begin{aligned} \chi_d(E) &= \chi_e + \chi_n \\ &= \frac{\lambda^2}{\pi V_0} [f^e + f_{1/2, 1/2}^n(E, E_{1/2, 1/2}) \\ &\quad + f_{-1/2, -1/2}^n(E, E_{-1/2, -1/2})] \end{aligned} \quad (5)$$

各パラメーターは、 f^e : 電子散乱振幅、 f^n : 核散乱振幅、 λ : 真空中の入射波の波長、 V_0 : 単位胞の体積、 E : 入射波のエネルギーであり、14.4 keVの γ 線に対する純鉄の電子と核共鳴散乱の感受率は、式(6), (7)でそれぞれ与えられる。

$$\chi_e \cong (-14.6 + 0.7i) \times 10^{-6} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \chi_n &= -\frac{3\lambda_0^3 N \eta C^2 f_{LM}}{8\pi^2 V_0 (1 + \alpha)} \\ &\quad \times \left[\left(\frac{(E - E_{1/2, 1/2})}{\Gamma/2} + i \right)^{-1} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{(E - E_{-1/2, -1/2})}{\Gamma/2} + i \right)^{-1} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

式(7)の係数の⁵⁷Feに対する具体的な値をTable 1に示す。上記パラメーター中、⁵⁷Fe富化率 η を人為的に変更すれば、全反射に対する電子散乱と核共鳴散乱の寄与率を制御できる。このため、薄膜表面で全反射した γ 線のメスbauer- γ 線のスペクトルの形状は、入射角や⁵⁷Fe富化率に依存し

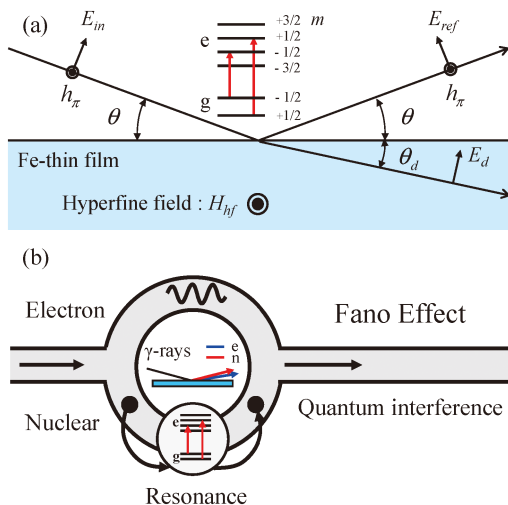


Fig. 2 (Color online) Total reflection of Mössbauer γ -rays for iron thin film (a) Assumed sample condition. (b) Fano effect between electron scattering and nuclear resonance scattering.

Table 1 Parameters used in theoretical calculation.

Energy of ^{57}Fe nuclear resonance	$E_0 = 14.4125 \text{ keV}$
Wave length of corresponding to E_0	$\lambda_0 = 0.8602 \text{ \AA}$
Unit cell volume of $\alpha\text{-Fe}$	$V_0 = 23.6399 \text{ \AA}^3$
Number of Fe atoms per unit cell	$N = 2$
Relative abundance of ^{57}Fe nuclei	$\eta = 0 \sim 1$
Internal conversion coefficient	$\alpha = 8.21$
Widths of resonant lines	$\Gamma = 0.1 \text{ mm/s}$
Clebsch-Gordan coefficients for $\Delta m = 0$	$C_{\Delta m=0} = \sqrt{2/3}$
Lamb-Mössbauer factor	$f_{\text{LM}} = 0.7$
Relation between energy and velocity	$E = E_0 (1 + v/c)$
Velocity of light	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$

て劇的に変化する。Fig. 3には、 ^{57}Fe を95%富化した鉄薄膜の斜入射メスbauerースペクトルの計算結果を示す。

^{57}Fe の富化率が高い鉄薄膜では、入射角 θ_{in} が臨界角($\theta_c = 0.22^\circ$)より小さく、全反射への電子散乱の寄与が優勢な条件でも核共鳴散乱の寄与を無視できない。このため、 $\theta_{\text{in}} = 0.1^\circ$ のスペクトルは、ファノ共鳴による非対称な形状を示している。2つの吸収ピークの位置は、 $\alpha\text{-Fe}$ の $\Delta m = 0$ 遷移の共鳴エネルギーより低エネルギー側にシフトしているが、これは感受率 χ_n の共鳴項の符号が各共鳴エネルギー位置を境に反転し、共鳴エネルギーの低エネルギー側で電子散乱と核共鳴散乱の間で弱めあう干渉が起きるからである。入射角が臨界角に近づくと、電子散乱と核共鳴散乱の干渉は、更に強くなる。 $\theta_{\text{in}} = 0.2^\circ \sim \theta_c$ のスペクトルでは、 $E_{-1/2, -1/2}$ 遷移の低エネルギー側で電子散乱と核共鳴散乱の弱めあう干渉が増強されている。また、 $E_{1/2, 1/2}$ 遷移の高エネルギー側では、電子散乱と核共鳴散乱の強めあ

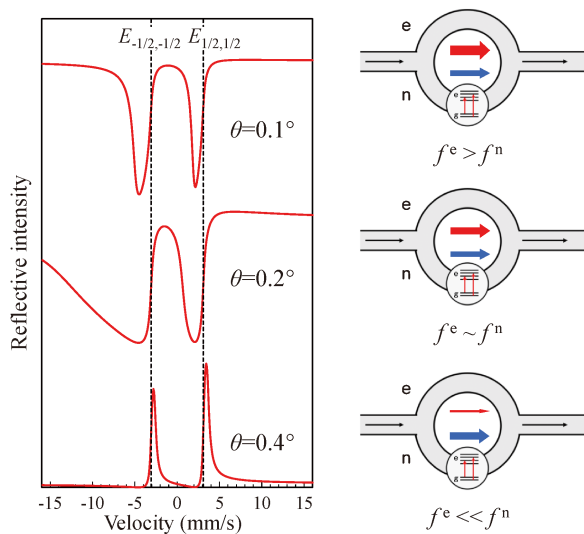


Fig. 3 (Color online) Calculated grazing incidence Mössbauer spectra for $\Delta m = 0$ transitions of the Fe thin film. The ^{57}Fe isotope enrichment is 95%. Dashed lines are the nuclear resonant energies for $\Delta m = 0$ transitions of bulk $\alpha\text{-Fe}$ at 300 K.

う干渉が顕在化してバックグラウンドレベルが増加している。入射角を臨界角より大きくすると、全反射への電子散乱の寄与は急激に減少し、核共鳴散乱の寄与が支配的となる。このため、 $\theta_{\text{in}} = 0.4^\circ$ のスペクトルは、散乱ピークを持つ形状に変化し、吸収スペクトルの場合とは逆に2つのピークの位置が、 $\alpha\text{-Fe}$ の $\Delta m = 0$ 遷移の共鳴エネルギーから僅かに高エネルギー側へとシフトする。これらのスペクトル特性は、 ^{57}Fe 富化率が高い薄膜で観測できる現象なので、 ^{57}Co 線源を用いた研究で検証されている^{3,4)}。電子散乱と核共鳴散乱の干渉効果は、X線光学の研究対象として非常に興味深い^{10,11)}、超微細相互作用の決定に必要な核遷移の共鳴エネルギーの正確な導出を阻害するため、応用の観点からは、不都合な光学現象である。

Fig. 4には、 ^{57}Fe 富化率が低い自然鉄で作製した鉄薄膜の斜入射メスbauerースペクトルの計算結果を示す。

自然鉄の ^{57}Fe 富化率は僅か2%であることから、核共鳴散乱の感受率 χ_n は小さく、入射角が臨界角以下の場合、全反射への寄与は電子散乱が支配的となり、ファノ共鳴は無視できる。このため、 $\theta_{\text{in}} = 0.1^\circ$ のスペクトルは、対称性の良い吸収ピークから成る形状を示し、各吸収ピークの位置は $\alpha\text{-Fe}$ の $\Delta m = 0$ 遷移の共鳴エネルギーによく一致する。反射率と透過率を完全に同一視はできないが、この単純な吸収スペクトルは、データの直観的な理解と解析を容易にする。一方、 ^{57}Fe 富化率が低い鉄薄膜であっても、入射角が臨界角以上になると電子散乱と核共鳴散乱の干渉効果が顕在化する。 $\theta_{\text{in}} = 0.2^\circ \sim \theta_c$ のスペクトルには、2つの吸収線の裾野に僅かな干渉効果を確認できる。また、入射角が臨界角より大きい $\theta_{\text{in}} = 0.4^\circ$ のスペクトルには、2つの核遷移の共鳴エネルギー位置の前後に典型的なファノ共

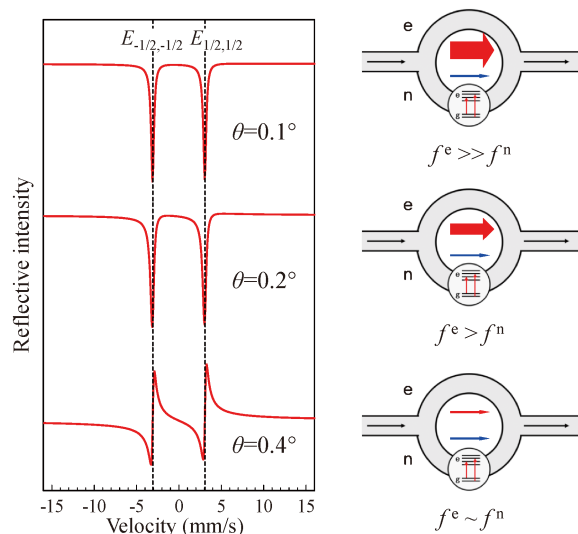


Fig. 4 (Color online) Calculated grazing incidence Mössbauer spectra for $\Delta m = 0$ transitions of the Fe thin film. The ^{57}Fe isotope enrichment is 2%. Dashed lines are the nuclear resonant energies for $\Delta m = 0$ transitions of bulk $\alpha\text{-Fe}$ at 300 K.

鳴ピーク（急激な強度の減少と増加）を有する非対称形状が現れる。これらのスペクトル特性は、 ^{57}Fe 富化率が低い自然鉄の薄膜で観測する必要があるため、 ^{57}Co 線源では検証ができない。そこで著者らは、放射光メスbauer γ 線を用いて、斜入射メスbauer スペクトルの入射角依存性を調べた⁷⁾。

Fig. 5 (a) に実験系を示す。 π 偏光した放射光メスbauer γ 線を散乱面に垂直に磁化させた鉄薄膜 ($\text{Fe}[^{57}\text{Fe}: 2.1\%, 100 \text{ nm}]/\text{MgO}[5 \times 18 \times 0.5 \text{ mm}^3]$) に3つの異なる入射角 ($0.16^\circ, 0.2^\circ, 0.23^\circ$) で照射して、全反射した γ 線のスペクトルを室温で観測した。実験結果を **Fig. 5 (b)** に示す。

γ 線を臨界角より低角側で入射した場合 ($\theta_{\text{in}} = 0.16^\circ < \theta_c$)、スペクトルには、対称性の良い吸収ピークを持つ形状が観測され、核遷移の吸収ピークが純鉄の共鳴エネルギーと良く一致することが確認された。また、入射角を臨界角近傍 ($\theta_{\text{in}} = 0.2^\circ \sim \theta_c$) に設定して測定したスペクトルには、2つの吸収ピークの低エネルギー側に電子散乱と核共鳴散乱の弱めあう干渉が現れ、更に入射角を臨界角より大きくすると ($\theta_{\text{in}} = 0.23^\circ > \theta_c$)、スペクトル形状はファノ共鳴により急激に変形し、共鳴エネルギーの前後に急峻なディップとピークを持つ非対称なスペクトルが観測された。以上の結果から、 ^{57}Fe 富化率が低い鉄薄膜に対する

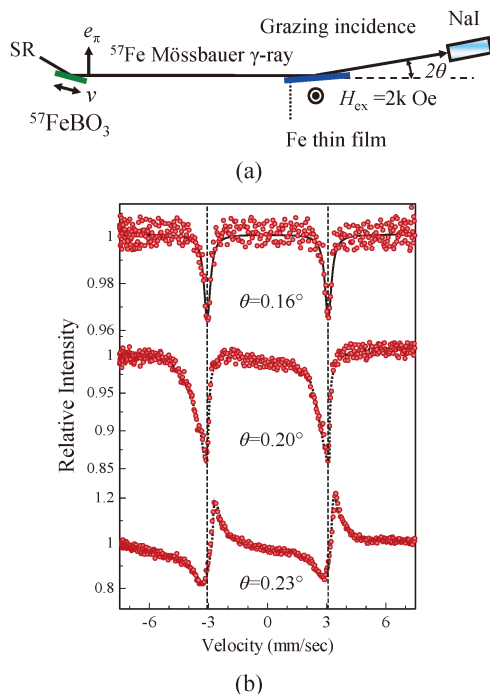


Fig. 5 (Color online) (a) Experimental setup. (b) grazing incidence Mössbauer spectra from a 100 nm thick ^{57}Fe non-enriched thin film measured at different incidence angles: $\theta = 0.16^\circ$, $\theta = 0.20^\circ$, $\theta = 0.23^\circ$. Dashed lines are the nuclear resonant energies for $\Delta m = 0$ transitions of bulk α -Fe. Solid lines are the Lorentzian fit curves. Dotted lines are eye guides.

斜入射メスbauer スペクトルの計算と実験結果がよく一致することが確認された。

本研究における応用上の重要な発見は、 ^{57}Fe 含有量が低い薄膜に臨界角以下で γ 線を入射してメスbauer 分光を行えば単純な吸収スペクトルが得られ、超微細相互作用の決定に必要な核遷移の共鳴エネルギーの正確な導出が可能になることである。現在 BL11XU では、斜入射メスbauer 分光法を用いた機能性薄膜の磁性研究が行われているが、殆どの実験でこの光学現象が利用されている¹²⁻¹⁷⁾。

3. Fe(001)表面に生じる磁気フリーデル振動の観測

斜入射放射光メスbauer 分光法は、薄膜の表面下の数 nm 領域を調べられるが、スピントロニクス材料研究では、表面・界面を一原子層毎に調べることが極めて重要となる。これは、巨大磁気抵抗効果、垂直磁気異方性やトンネル磁気抵抗効果などの特異な磁気現象が薄膜の表面や界面で局所的に発現するからであるが、これまで様々な計測法が表面・界面の磁性研究に適用されているにも拘らず、表面・界面の磁性を一原子層単位で調べることはかなり難しい。例えば、走査型トンネル顕微鏡では、表面の情報は得られるが下地層の情報は観測が困難である。一方、透過力がある X 線、 γ 線や中性子による分光では、内部の情報は得られるが、表面の情報はバルクからの莫大な信号に埋もれて測定が難しい。このため、強磁性体の代表である鉄の表面磁性についてさえも十分には解明されていない。その典型現象が、鉄表面に生じる磁気フリーデル振動である。ここで、フリーデル振動とは、金属中の欠陥による攪乱をフェルミ波長より短い距離では電子が遮蔽できないことを反映して電子状態や磁気状態に局所的な変調構造が誘起される現象である¹⁸⁾。

鉄表面の磁気フリーデル振動の存在は、1981年にフリーマンらが Fe(001)の表面磁性の理論研究で予想したもので、Fe(001)の磁気モーメント M_{Fe} が表面で約30%も増加した後、個々の層の深さが増すにつれて強度を振動させながらバルク状態に回復するという現象である^{19,20)}。その後、彼らは原子核の位置に生じる内部磁場 H_{int} が M_{Fe} とは逆に表面でバルク値より約30%も減少することを予測している²¹⁾。

ところで、この鉄表面での M_{Fe} の増大は、表面における並進対称性の破れで生じた電子構造の変化を反映したものである。**Fig. 6 (a)** と **6 (b)** には、第一原理計算で求めた厚さ30層の Fe(001)薄膜の表面付近の局所状態密度 (LDOS) と電子スピン密度の分布をそれぞれ示す⁸⁾。表面での M_{Fe} の増大は、**Fig. 6 (a)** の最表面とバルクに対応する7層目の LDOS を比較すると、最表面の LDOS には d バンドの狭まりが見られ、多数 (\uparrow) スピンと少数 (\downarrow) スピンの占有率の差がバルクより大きくなっていることから理解でき

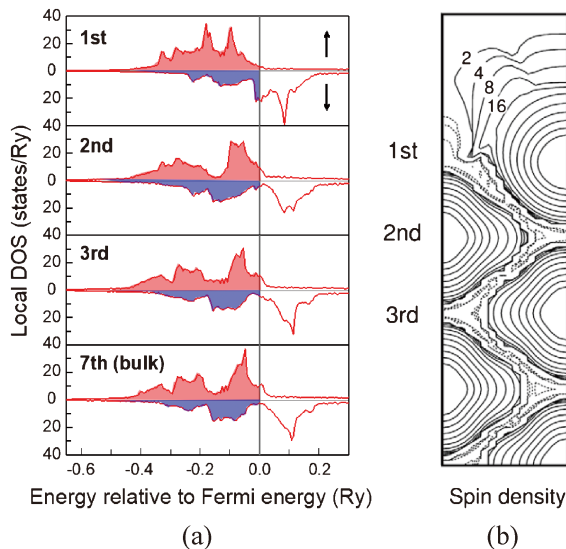


Fig. 6 (Color online) Band structures and surface states of a 30-ML-thick Fe(001) film. (a) Local electron density of states (LDOS). Majority and minority spin LDOS are indicated by up (\uparrow) and down (\downarrow) arrows, respectively. (b) Spin density map in units of 10^{-4} electrons/ a_0^3 on the (110) plane. Each contour differs by a factor of 2. Dashed lines indicate a negative spin density, whose contours between the atoms exhibit a Friedel type oscillation penetrating the surface.

る。一方、LDOSは内部に行くほどバルクの状態に近づくが、その過程で電子のスピン密度に揺らぎが生じる(Fig. 6 (b))。これが Fe(001) 表面に生じる磁気フリーデル振動の起源であり、 M_{Fe} と H_{int} の変化は、 d 電子と s 電子のスピン分極の揺らぎを反映したものである。理論的には、 H_{int} の変化は隣接する鉄原子との s - d 混成と原子内の直接 s - d 交換相互作用を介して M_{Fe} のフリーデル振動と強く結合しており、表面原子の配位数低下に基因して、 M_{Fe} と H_{int} は互いに逆の振動パターンを示すことが分かっている。

「鉄の磁力が表面付近で増減する」というフリーマンらの予言は研究者の注目を集め、多くの検証実験が行われてきたが、スピン偏極低速電子線回折による表面の M_{Fe} 増加を示唆する報告はあったが²²⁾、表面下で生じる磁気フリーデル振動についてはこれまで観測されていなかった。

最近著者らは、鉄表面の磁気フリーデル振動を観測するため、同位体置換した試料を斜入射メスbauer分光法で測定して金属薄膜の清浄表面を一原子層毎に調べる手法を開発した⁸⁾。本手法では、非共鳴同位体 ^{56}Fe で作製した鉄薄膜の見たい部位に一原子層の共鳴同位体 ^{57}Fe プロブ層を埋め込んだ試料のメスbauerスペクトルを測定して原子層分解磁気構造解析を行う。Fig. 7 (a) に *In-situ* 放射光計測装置の概略図を示す。この装置では、MBE (分子線エピタキシー) 装置中の超高真空 ($P < 2 \times 10^{-8}$ Pa) で $^{56}Fe/^{57}Fe$ 同位体置換膜を作製して、それを備え付けの試料容器に移送する。試料容器は、イオン・Getter 複合ポンプ、液体ヘリウムフロークライオスタットおよび光軸方

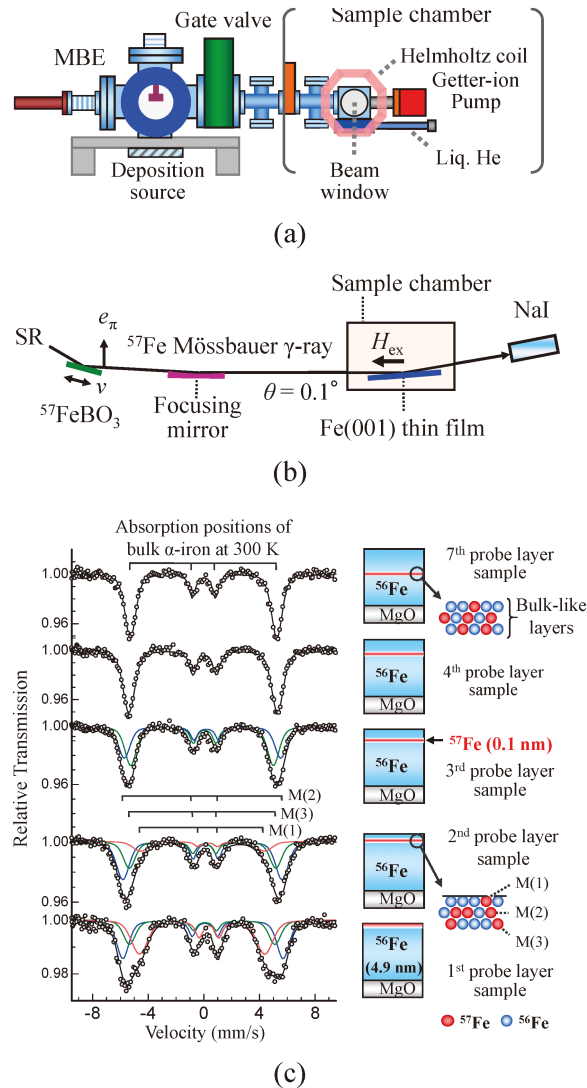


Fig. 7 (Color online) (a) Schematic diagram of *in situ* synchrotron measurement system. (b) Experimental setup. H_{ex} : Magnetic field (300 Oe). (c) Mössbauer spectra of the N^{th} probe layer samples measured at 300 K. Black solid lines represent the fitted curves. Red, blue, and green lines represent three different magnetic components. $M(i)$ represents the magnetic component assigned to the ^{57}Fe atoms located in the i^{th} layer below the surface.

向に磁場を印加できる電磁コイルを装備しており、測定時は、試料容器内を 2×10^{-9} Pa 以下の超高真空中に維持した状態で MBE から取り外し、それを放射光実験装置に取り付けて斜入射メスbauerスペクトルが測定される。

実験用 Fe(001) 薄膜は、 ^{56}Fe (99.94%) および ^{57}Fe (95.93%) 同位体を MgO(001) 基板 ($10 \times 10 \times 0.5$ mm³) の上に交互に蒸着して作製した。一原子層毎のスペクトルを得るため、0.8 ML ($t = 0.1$ nm) の厚さの ^{57}Fe プロブ層を表面下の N 番目の原子層 ($N = 1 \sim 4, 7$) の深さに埋めこんだ鉄薄膜試料を用意した (以下、 N^{th} probe layer sample と呼ぶ)。

Fig. 7 (b) に実験系を示す。 π 偏光の放射光メスbauer

γ 線を楕円ミラーで縦方向に集光した後、試料容器内の薄膜にビームサイズ $15\ \mu\text{m}(V) \times 1.6\ \text{mm}(H)$ 、強度 2.9×10^4 photons/s、入射角 0.1° ($< \theta_c \sim 0.22^\circ$: 鉄の臨界角)で照射して薄膜表面で全反射させる(反射率 $\sim 80\%$)。この時、 γ 線は、侵入長(数nm)領域に集中するので、鉄の表面に埋め込んだ ^{57}Fe 層に効率よく核共鳴吸収される。また、外場($H_{\text{ex}} = 300\ \text{Oe}$)を印加して試料を光軸と逆向きに磁化した。この光学配置で、 π 偏光した γ 線は、核共鳴散乱の偏光選択側に従い、 $\Delta m = \pm 1$ の4つの遷移だけに吸収される。一つの試料測定に要する時間は、1~2時間と短く、スペクトルには、鉄表面の残留ガス吸収や酸化による影響はなかった。室温(300 K)で測定した同位体置換膜(N^{th} probe layer sample: $N = 1 \sim 4, 7$)のメスbauerスペクトルをFig. 7(c)に示す。

全てのスペクトルで磁気分裂ピークが観測された。両外側の吸収線に線幅の広がりが見られることから、 H_{int} に分布があると推論される。また、同位体置換膜(N^{th} probe layer sample: $N = 1 \sim 3$)のスペクトルのそれぞれの吸収ピークは非対称なものとなっており(特に、 $N = 1$ の $\pm 5\ \text{mm/s}$ 付近の吸収ピークで顕著)、表面数層に H_{int} の異なる磁気成分(最大で3つ)が存在することが分かる。スペクトル解析では、 H_{int} の分布を考慮したフォークト関数によるフィッティングを行った²³⁾。

解析結果に基づいてスペクトルの ^{57}Fe 層の埋め込位置依存性について考察した。フィッティング結果から、同位体置換膜(N^{th} probe layer sample: $N = 1 \sim 3$)のスペクトルは、 H_{int} の小さい成分(赤線: $H_{\text{int}} = 28.0\ \text{T}$)、大きな成分(青線: $H_{\text{int}} = 35.6\ \text{T}$)およびバルクに近い成分(緑線: $H_{\text{int}} = 31.9\ \text{T}$)の3つの磁気成分から構成され、各成分の占める割合(サブスペクトルの面積比)が ^{57}Fe 層の埋め込み位置に依存して変化することが分かる。特徴的な挙動として、 H_{int} が28.0 T、35.6 Tおよび31.9 Tの各成分の存在比が、それぞれ表面から1層目、2層目および3層目に ^{57}Fe 層を埋め込んだ試料で最大を示している。また、 ^{57}Fe 層の埋め込み位置を深くすると、バルク状の31.9 Tの成分が増加する一方で、28.0 Tの成分は減少、消失する。

3つの磁気成分の存在比の変化は、薄膜に埋め込んだ ^{57}Fe 層が、MBE成長過程でのFe原子のランダムな堆積や表面拡散のため、Fig. 7(c) [右]に示されるような僅かな分布を持つと考えることで理解できる。この場合、鉄の表面の第1層目、第2層目および第3層目が、それぞれ異なる H_{int} を持てば、スペクトルには複雑なプロファイルが観測される。3成分の ^{57}Fe 層の埋め込み位置に依存した存在比の系統的な変化から判断すると、第1層目、第2層目および第3層目に固有の内部磁場には、それぞれ28.0 T、35.6 Tおよび31.9 Tが割り当てられる。一方、表面下の第4層目と第7層目に ^{57}Fe 層を埋め込んだ試料のスペクトルには、4本の吸収線を持つ単一の磁気成

分しか観測されていない。これは、試料中の ^{57}Fe 層付近に僅かな分布があったとしても、これらの深き領域では隣接層の H_{int} がバルクに近い値を持つため、スペクトル的に区別できないことが原因である。このため、4層目と7層目のスペクトルについては、 H_{int} 分布を考慮した単一磁気成分のフォークト関数による解析を行った。得られた平均内部磁場は、第4層目および第7層目でそれぞれ $H_{\text{int}} = 33.2\ \text{T}$ および $H_{\text{int}} = 32.7\ \text{T}$ で僅かに異なる値を持つことが分かった。

以上の考察に基づいて決定した H_{int} の層依存性をFig. 8(a)に示す。また、実験との比較を考慮して、第一原理計算で求めた厚さ30層のFe(001)薄膜の M_{Fe} と H_{int} の層依存性をFig. 8(b)に示す。

実験結果は、Fe(001)薄膜の H_{int} が、表面から一原子層毎に振動的に増減する様子を明瞭に示している。Fig. 8(a)において、表面第1層の H_{int} は、バルク値に比べて15%もの減少を示しているが、第2層目では8%増加している。第3層目では、再び3%減少し、第4層目で僅かな増加を示した後、第7層目でバルク値を回復している。この振る舞いは、最表面の値に有意な差があるものの計算結果とよく一致している(Fig. 8(b))。これら結果は、Fe(001)表面下の数層領域に磁気フリーデル振動が存在する直接的な証拠となっており、1980年代から議論されてきた鉄の表面磁性の謎に明確な回答を与えるものである。

Fig. 8(c)には、本実験で観測した磁気フリーデル振動の概念図を示す。一方、最表面の H_{int} の実験と理論の相違の

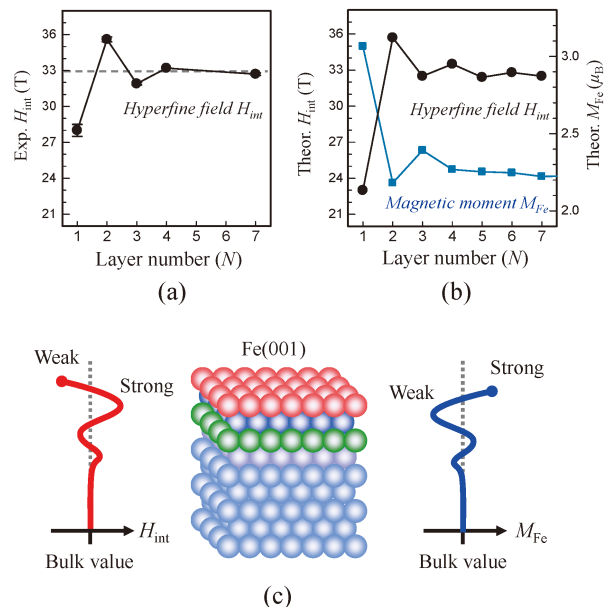


Fig. 8 (Color online) Plots of the experimental and theoretical layer-by-layer magnetic parameters. (a) Experimental layer-by-layer H_{int} values (b) Theoretical M_{Fe} and H_{int} values. Solid lines connect data points. In (a), some uncertainties are less than the size of the data points. (c) Conceptual diagram of magnetic Friedel oscillations at Fe(001) surface.

起源はまだ明らかではないが、これは理論計算が考慮していない表面欠陥の存在が原因であると考えられる。測定試料における表面欠陥の存在は、 H_{int} の分布（サブスペクトルの線幅）が表面付近で増加することからも推測できる。理論的には、Fe(001)の表面欠陥（エッジ、ステップ、空洞など）に伴う鉄原子の配位数変化が磁性に影響を与える可能性が指摘されている^{24,25}。表面欠陥などの外的要因が鉄表面の電子・磁気状態にどのような影響を与えるかを明らかにするには、表面の微視的構造と磁性を同時かつ局所的に評価して、それらの結果をより精錬された理論と比較考察する必要があり、今後の測定法の高度化を進める上で大きな課題である。

4. まとめ

本稿では、高輝度・放射光メスバウアー γ 線を用いた斜入射メスバウアー分光法の原理と検証実験についての説明を行うと共に、同位体置換試料を利用して磁性薄膜の清浄表面を局所磁性探査する *In-situ* 斜入射メスバウアープロブ分光法とそれを用いて行った Fe(001)表面の原子層別磁気構造解析について紹介した。特筆すべき成果として、Fe(001)表面下の数層で原子核位置の内部磁場の大きさが一原子層毎に振動的に強弱しつつバルク状態を回復する様子が初めて実験的に観測され、理論計算との比較考察から、それが40年前にフリーマンらが予言していた「鉄表面の磁気フリーデル振動」であることを突き止めた。本研究に用いた分光法は、薄膜の表面だけでなく、より深い領域にある界面も一原子層単位で観察できるので、実材料開発に向けた応用研究にも利用できる。スピントロニクスでは、多層膜に含まれる厚さ数 nm 程度の磁性層や各層の界面付近の原子層スケールの磁性がデバイス特性や機能に大きな影響を与える。本手法で狙った領域の局所磁性を見極めることで、先進スピントロニクス材料の開発が加速されることに期待したい。

謝辞

本研究を行うにあたり、機器開発、放射光実験、試料準備、物性議論から論文作成の全般に御協力頂いた境誠司博士、李松田博士、小林康浩博士に感謝します。鉄薄膜の表面磁性の理論計算に御協力頂いた赤井久純教授に感謝します。有益な御助言と御教示を頂きました綿貫徹博士、片山芳則博士に感謝します。実験全般に渡り御協力頂いた増田亮博士、上野哲郎博士に感謝します。斜入射メスバウアー分光法の放射光実験は、京都大学の瀬戸誠教授、名古屋工業大学の壬生攻教授らとの共同研究です。

参考文献

- 1) T. Shinjo: Surf. Sci. Rep. **12**, 49 (1991).
- 2) W. Keune: Hyperfine Interact. **204**, 13 (2012).
- 3) S. Bernstein and E. C. Campbell: Phys. Rev. **132**, 1625 (1963).
- 4) S. M. Irkaev, M. A. Andreeva, V. G. Semenov, G. N. Belozerskii and O. V. Grishin: Nucl. Inst. and Meth. **B74**, 545 (1993).
- 5) G. V. Smirnov, U. van Bürck, A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron and R. Rüffer: Phys. Rev. **B 55**, 5811 (1997).
- 6) T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki and M. Seto: J. Synchrotron Rad. **16**, 723 (2009).
- 7) T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, E. Suharyadi and K. Mibu: J. Synchrotron Rad. **19**, 198 (2012).
- 8) T. Mitsui, S. Sakai, S. Li, T. Ueno, T. Watanuki, Y. Kobayashi, R. Masuda, M. Seto and H. Akai: Phys. Rev. Lett. **125**, 236806 (2020).
- 9) U. Fano: Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- 10) T. Mitsui, K. Mibu, M. Tanaka, S. Kitao, Y. Kobayashi, R. Masuda and M. Seto: J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 054707 (2020).
- 11) K. Fujiwara, T. Mitsui, Y. Aoyagi, Y. Yoda and N. Ikeda: J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 084705 (2021).
- 12) K. Mibu, M. Seto, T. Mitsui, Y. Yoda, R. Masuda, S. Kitao, Y. Kobayashi, E. Suharyadi, M. Tanaka, M. Tsunoda, H. Yanagihara and E. Kita: Hyperfine Int. **217**, 127 (2013).
- 13) K. Mibu, T. Mitsui, M. A. Tanaka, R. Masuda, S. Kitao, Y. Kobayashi, Y. Yoda and M. Seto: J. Appl. Phys. **117**, 17E126 (2015).
- 14) T. Mitsui, R. Masuda, N. Hirao, K. Mibu and M. Seto: Hyperfine Int. **204**, 97 (2012).
- 15) T. Mitsui, K. Mibu, M. Seto, M. Kurokuzu, S. P. Pati, T. Nozaki and M. Sahashi: J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 063601 (2016).
- 16) J. Okabayashi, S. Li, S. Sakai, Y. Kobayashi, T. Mitsui, K. Tanaka, Y. Miura and S. Mitani: Phys. Rev. B **103**, 104435 (2021).
- 17) H. Yokota, Y. Kobori, S. Jitsukawa, S. Sakai, Y. Takeda, T. Mitsui, Y. Kobayashi and S. Kitao: Mater. Res. Express **8**, 086402 (2021).
- 18) J. Friedel: Nuovo Cimento Suppl. **7**, 287 (1958).
- 19) C. S. Wang and A. J. Freeman: Phys. Rev. B **24**, 4364 (1981).
- 20) A. J. Freeman, H. Krakauer, S. Ohnishi, D. S. Wang, M. Weinert and E. Wimmer: J. de Physique **43**, C7-167 (1982).
- 21) S. Ohnishi, A. J. Freeman and M. Weinert: Phys. Rev. **B 28**, 6741 (1983).
- 22) U. Gradmann, G. Waller, R. Feder and E. Tamura: J. Magn. Magn. Mater. **31-34**, 883 (1983).
- 23) D. G. Rancourt and J. Y. Ping: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 58**, 85 (1991).
- 24) A. Vega, A. Rubio, L. C. Balbas, J. Dorantes Davila, C. Demangeat, A. Mokrani and H. Dreyssé: J. Magn. Magn. Mater. **104**, 1687 (1992).
- 25) D. Stoeffler and F. Gauthier: J. Magn. Magn. Mater. **147**, 260 (1995).

著者紹介



三井隆也

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門

放射光科学研究センター

磁性科学研究グループ 上席研究員

E-mail: taka@spring8.or.jp

専門：メスbauer分光法，X線光学

【略歴】

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程修了（工学博士）。1996年4月日本原子力研究所に入所後，2005年10月日本原子力研究開発機構に改組，2016年4月量子科学技術研究開発機構に再編統合を経て現在に至る。

Studies on local magnetism of iron-based thin film by grazing incidence ^{57}Fe synchrotron Mössbauer spectroscopy

Takaya MITSUI National Institutes for Quantum Science and Technology, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract An energy domain ^{57}Fe grazing incidence synchrotron Mössbauer spectroscopy has been developed to study the local magnetism of iron-based thin films. A high-brilliant ^{57}Fe Mössbauer γ -rays, filtered from synchrotron radiation, allows us perform the grazing incidence Mössbauer studies on the ^{57}Fe monoatomic layer embedded in thin film. This paper introduces the measurement principle, advantages and applications, which includes the study of a direct observation of the magnetic Friedel oscillations at the Fe(001) clean surface. Undoubtedly, the outstanding potential of the energy domain grazing incidence ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy facilitate the study of surface and interface magnetism in advanced magnetic and spintronic materials and devices.