■第28回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

軟X線磁気円二色性によるスピントロニクス薄膜の磁性と電子構造の研究

坂本祥哉　（東京大学物性研究所）

1. はじめに

近年，電子の電荷とスピンを巧みに利用する次世代情報技術であるスピントロニクスが急速に発展している。例えば磁気トンネル接合をベースとした磁気ランダムアクセスメモリはすでに産業化が進んでいる。最近では，強磁性体だけでなく反強磁性体やトポロジカル物質を積極的に活用するような研究も盛んであり，スピントロニクス研究は新たな展開を迎えている。このスピントロニクスの発展を支える基盤となっているのはデバイスを構成する材料系の開発であり，その物性の起源の微視的解明において放射光が重要な役割を果たしてきた。

スピンが主役のスピントロニクスではあるが，原子軌道および軌道磁気モーメントの自由度は，スピン軌道相互作用を通じて磁気異方性などのデバイス・薄膜物性に大きな影響を及ぼすため，極めて重要である。筆者はこの軌道の自由度に着目し，放射光軟X線を用いた磁気円二色性分光（XMCD）によって軌道の情報を検出する研究を展開してきた。本稿では，Photon Factoryを利用して行ったFe/MgO界面の電子構造の研究[1,2]と反強磁性体Mn_3Sn薄膜における非自明なXMCDを観測した研究[3]について紹介したい。

2. X線磁気円二色性

まず，X線磁気円二色性分光という手法について簡単に紹介する。X線磁気円二色性は，特定の元素の磁気モーメントの向きが揃っている場合に，その吸収端において右円偏光と左円偏光の吸収係数が異なる現象である（**Fig. 1(a)**）。左右円偏光で得られた吸収スペクトルの和と差分がそれぞれXAS, XMCDスペクトルとして定義され（**Fig. 1(b)**），そのスペクトルの形状から価数や結晶場といった電子構造の情報を，スペクトルの面積からスピン・軌道磁気モーメントといった磁性の情報を抽出することができる。特に軟X線領域には3d遷移金属元素の$L_{2,3}$吸収端が存在し，3d遷移金属のスピン（m_{spin}）と軌道磁気モーメント（m_{orb}）は下に示す総和則を用いることで得られる。

$$m_{spin}+7m_T=-2\mu_B n_h(A_3-2A_2)/A_1$$
$$m_{orb}=-4\mu_B n_h(A_3+A_2)/3A_1$$

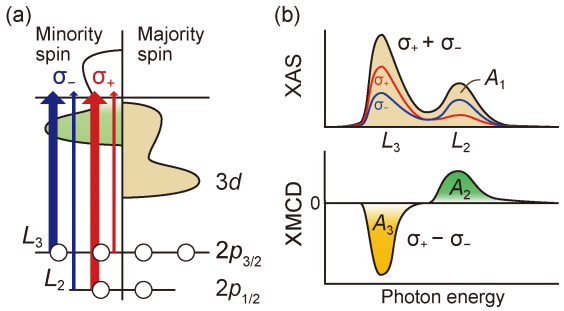

Fig. 1 (Color online) (a) Schematic energy diagram of the $L_{2,3}$-edge x-ray absorption. σ_+ and σ_- denote the absorption coefficients of right and left circularly polarized x-rays, respectively. (b) Typical x-ray absorption (XAS) and x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectra. From signed areas indicated by A_1, A_2 and A_3, spin and orbital magnetic moments can be deduced.

ここに，μ_Bはボーア磁子，n_hは3d軌道のホール数，A_1, $A_{2,3}$はそれぞれXASの面積，XMCDの$L_{2,3}$端における符号付き面積である（**Fig. 1(b)**）。m_Tは磁気ダイポール項と呼ばれ，電子のスピン（S）と単位位置演算子（$\hat{r}$）を用いて次の式で定義される。

$$m_T=-\mu_B\langle T\rangle=-\mu_B\langle S-3(S\cdot\hat{r})\hat{r}\rangle$$

磁気ダイポール項はスピンの空間分布の異方性を反映し，立方晶などの対称性の高い系では消失し，通常無視されることが多い。X線磁気円二色性分光は，磁気異方性をはじめとして様々な磁気物性の起源の解明に有用であり[4–6]，スピントロニクス研究に欠かせない手法となっている。

Fe/MgO界面の研究では，深さ分解XMCD法[7]を用いた。**Fig. 2(a)**にその原理を模式的に示す。X線が試料に入射すると吸収係数に比例してオージェ電子などの光電子が試料表面から放出される。通常のXMCD実験では光電子放出を補償するようにグラウンドから流れる電流を測定することで，吸収スペクトルが得られる。一方，放出された光電子を直接検出することも可能である。このとき，試料表面にスレスレの放出角で飛び出てきた電子は表面付近の情報を色濃く反映し，放出角が大きい領域ではより内部の情報を反映する。オージェ光電子の試料からの脱出深さは高々数nmであるので，光電子を放出角度ごとに二次元デ

(C) 2024 The Japanese Society for Synchrotron Radiation Research

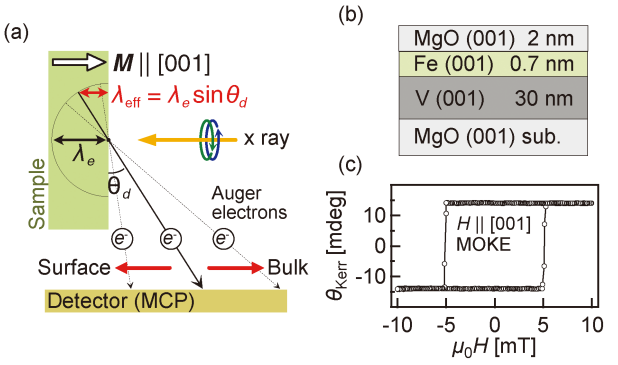

Fig. 2 (Color online) (a) Principle of the depth-resolved XMCD technique. (b) Schematic of V/Fe/MgO trilayer. (c) Out-of-plane hysteresis loop measured with polar magneto-optical Kerr effect (MOKE).

ィテクタで検出することで，原子層レベルの分解能が得られる。

3. Fe/MgO 界面の電子構造の解明

Fe/MgO 界面は大きなトンネル磁気抵抗効果[8,9]と垂直磁気異方性[10,11]を示し，スピントロニクス分野において最も基礎的で欠かすことができない物質系である。この二つの効果はそれぞれ，界面の Fe のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントによって決定されるが，それらの振る舞いは実験的に未解明であった。本研究では良質な Fe/MgO 界面を持つ V/Fe/MgO 三層膜を作製し，深さ分解 XMCD 法を用いて界面一原子層の Fe のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを初めて実験的に明らかにした。

試料は分子線エピタキシー法によって作製した。**Fig. 2(b)**に試料の構造を示すが，0.7 nm の Fe はおおよそ 5 原子層に対応する。また，反射高速電子線回折によってエピタキシャルで平坦な界面が実現していることを確認した。**Fig. 2(c)**に磁気光学カー効果を用いて測定した磁化曲線を示す。面直磁場印加下において急峻な角型のヒステリシスが観測され，これは作製した試料が垂直磁気異方性を持つことを示している。XMCD 実験は Photon Factory BL-7A において，室温環境下，残留磁化状態で行った。

Fig. 3(a)と**3(b)**に得られたスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの光電子放出角度依存性を示す（磁気ダイポール項は第一原理計算によると無視できるほど小さい）。スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントはどちらも放出角度の小さい領域で増加し，すなわち Fe/MgO 界面側（表面側）で増強していることが示唆された。この振る舞いを再現するために 5 層の Fe 原子層を，MgO と接する Fe, V と接する Fe，2–4 層目の内部の Fe の三領域にわけ，それぞれの磁気モーメントをパラメータとしてフィッティングを行った。得られたフィッティング曲線を

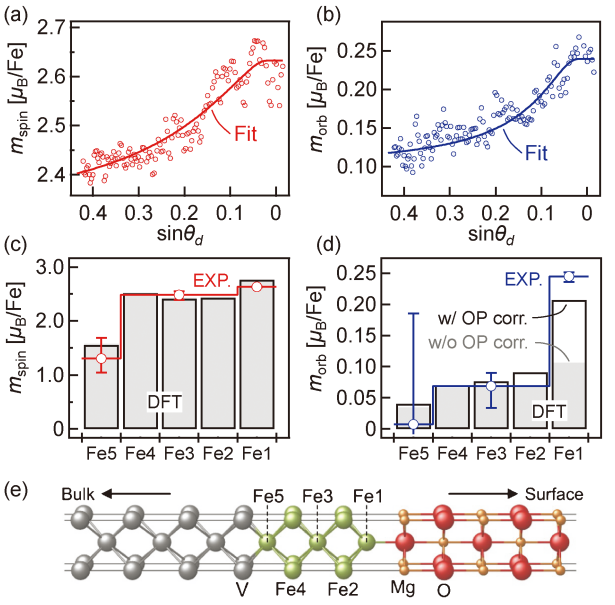

Fig. 3 (Color online) (a) Spin and (b) orbital magnetic moments depending on the photoelectron emission angle. Solid curves represent the fitting curves. Simulated depth profile of (c) spin and (d) orbital magnetic moments. The results of density functional theory calculations with and without orbital polarization correction are shown by gray shaded bars and black bars.

Fig. 3(a), **3(b)**に実線で示し，フィッティングパラメータを **Fig. 3(c)**, **3(d)**に示す。得られた Fe のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントは MgO 界面において，内部の層に比べてそれぞれ 5%, 250%程度増大することが明らかになった。

この実験結果を理解するために，**Fig. 3(e)**に示す構造に対し第一原理計算を行った。通常の一般化勾配近似（GGA）を用いた計算（**Fig. 3(c)**, **3(d)**：灰色の棒グラフ）では，スピン磁気モーメントについては Fe/MgO 界面を含めておおむね実験を再現した。しかしながら，Fe/MgO 界面の軌道磁気モーメントは実験値に比べ大幅に過小評価となった。この相違を解消すべく，Fe の電子相関を考慮する手法の一つである軌道偏極補正を取り入れた計算を行った（**Fig. 3(c)**, **3(d)**：黒枠の棒グラフ）。この計算において，スピン磁気モーメントはほとんど変化しなかったのに対し，Fe/MgO 界面における Fe の軌道磁気モーメントは大幅に増大し実験をよく再現した。このことから，界面における軌道磁気モーメントの増大の起源は，界面で局在した Fe の 3d 電子の電子相関であると結論した[1]。さらにこの研究を発展させ，界面における電子相関が Fe/LiF/MgO 構造における垂直磁気異方性の増大[12]にも寄与することも見出した[2]。これらの研究は，スピントロニクス分野で軽視されてきた電子相関が，基礎的な Fe/MgO 界面においても重要であることを示すもので，今後の研究に新たな展開を生み出すものと期待される。

4. Mn_3Sn 薄膜における非自明な XMCD

序文でも述べたが，近年スピントロニクス分野では，高速動作が期待され漏れ磁場のない反強磁性体を活用することに関心が集まっている[13,14]。その中でも本研究で着目した $D0_{19}$ 型 Mn_3Sn は，反強磁性体にもかかわらず，異常ホール効果などの強磁性的応答を強く示すため，特に関心が高い[15]。この物質は，Mn のカゴメ格子が c 軸方向に積層した構造を持ち（**Fig. 4(a)**），カゴメ面内に反強磁性の逆三角スピン構造を持つ。このスピン構造は反強磁性的ではあるものの時間反転対称性を巨視的に破り，クラスター磁気八極子が強的に秩序した状態として理解される（**Fig. 4(b)**）[16]。最近，このような逆三角スピン構造において，磁気ダイポール項まで考慮すると正味の XMCD が有限となることが理論的に提唱された[17,18]。その様子を **Fig. 4(c)** に模式的に示す。ここでは $3d_z^2$ 軌道状に異方的に分布した電子を考えているが，磁気双極子項を計算すると互いに打ち消し合わず，正味の磁気双極子項が有限に残ることがわかる。これはクラスター磁気八極子秩序が巨視的に時間反転対称性を破っていることの帰結でもある。

本研究[3]では，この理論提唱を検証すべく，カゴメ格子が直立した Mn_3Sn エピタキシャル薄膜の開発に取り組み[19]，XMCD 実験を行った。薄膜を用いたのは，クラスター八極子が X 線と磁場に対して平行となる配置（カゴメ面が薄膜面直に直立している配置）を実現するためである。具体的な薄膜の構造は **Fig. 5(a)** に示すように，MgO (110) 基板/W（15 nm）/Mn_3Sn（40 nm）/MgO（3 nm）であり，X 線回折実験よりカゴメ面が直立していることを，磁気光学カー効果（**Fig. 5(b)**）によって所望の磁気構造が実現していることを確かめた。XMCD 実験は Photon Factory のビームライン BL-16A で行った。測定は室温で行い，最大 5 T までの磁場を印加した。

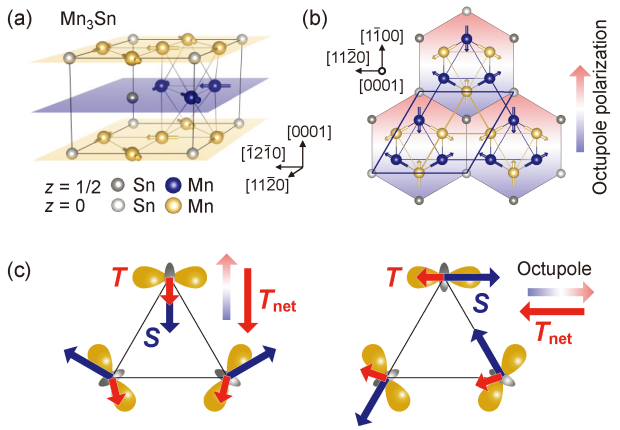

Fig. 4 (Color online) (a) Crystal structure of $D0_{19}$ Mn_3Sn and (b) its top view. The hexagons with red to blue gradation represent the cluster magnetic octupole. (c) Inverse spin structure with magnetic dipole term.

得られた X 線吸収スペクトルと 5 T と0.1 T で測定した XMCD スペクトルを **Fig. 5(c)** に示す。ここで0.1 T のほぼ残留磁化状態において，反強磁性体にもかかわらず XMCD が検出された。この XMCD スペクトルは前述の理論予測[18]及び同時期に報告されたバルク Mn_3Sn のスペクトル[20]と定性的に一致する。一方 5 T の磁場をかけた状態では，XMCD スペクトルの形状が大きく変化し，X 線吸収が最大となるエネルギーで XMCD が強い負のピークを示した。XMCD はクラスター磁気八極子から生じる成分（磁気双極子項）とスピンが磁場方向に少し傾くことによるスピンキャントの成分に分けられると考えられる。前者は磁場にほとんど依存せず，後者は磁場に比例する。そこで，磁場に依存しない項を差し引くために，5 T と 0.1 T の XMCD スペクトルの差分を取った(**Fig. 5(c)** 下)。すると驚くべきことに，得られた差分スペクトルからは 0.1 T で見られた複数のピーク構造が消失した。このピーク構造の消失は，0.1 T の XMCD スペクトルが磁場に依存しないクラスター磁気八極子そのものに由来することを強く示唆している。逆に，差分スペクトルの特徴のないシングルピーク構造は，磁場に比例するスピンキャント成分に由来すると考えて矛盾がない。

上記のように分離して得られたスペクトルに対し XMCD 総和則を適用することで，クラスター八極子とスピンキャントの寄与を定量的に議論できる。スピンキャントの成分は残留磁化状態で0.004 μ_B/Mn となり，バルクの

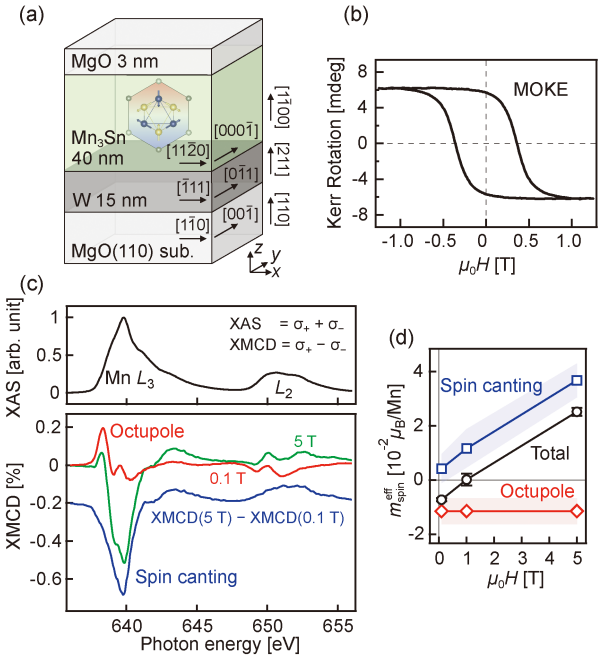

Fig. 5 (Color online) (a) Schematic sample structure. (b) Out-of-plane hysteresis loop measured with the magneto-optical Kerr effect. (c) XAS spectrum and XMCD spectra of Mn_3Sn. (d) Effective spin moments decomposed into spin-canting and octupole components.

残留磁化である0.002 μ_B/Mn[15]と近い値となった。一方，磁気八極子由来の正味の磁気双極子項は負の値となり，$-0.01\ \mu_B$/Mn 程度であることがわかった。この負の値は，常に磁場の方向を向こうとするスピンモーメントからは生じないため，薄膜中の強磁性不純物などが原因ではないことに注意する。この XMCD が可能にしたスピンと磁気八極子の同時定量評価は，Mn_3Sn をはじめとするカイラル反強磁性体のデバイス研究にも役立つと思われる。例えば，電流を流しながら XMCD を測定すれば，スピン流印加時に八極子偏極とスピンがどのように振る舞うかを明らかにでき，八極子偏極の反転やそのダイナミクスの機構解明につながると期待される。また，顕微 XMCD 技術を用いれば，反強磁性ドメインの高分解能での可視化も可能となり，今後様々な研究が展開されると期待される。

5. おわりに

本稿では，著者らが Photon Factory で行った X 線磁気円二色性を用いたスピントロニクス薄膜の物性研究について紹介してきた。さらに，筆者はタイコグラフィー法を用いた XMCD の空間イメージングにも着手しており，実際のデバイスに電流を流しながらイメージング測定を行うなど，デバイス物理と放射光を組み合わせた研究を展開している。光源の高度化や測定技術の進歩によって，さらにスピントロニクス分野における研究が加速されていくなかで，今回の受賞を励みにますます放射光利用研究に精進したい。

謝辞

本稿で紹介した研究は多くの共同研究者とともに行われたものです。特に，物性研究所の三輪真嗣准教授には良質な薄膜試料の作製をはじめとして丁寧なご指導をいただきました。高エネルギー加速器研究機構の雨宮健太教授には，Photon Factory での放射光実験において多大なご助力をいただきました。東北大学の白井正文教授，辻川雅人助教には理論的なサポートを頂きました。Mn_3Sn 薄膜の開発は東京大学の中辻知教授，肥後友也准教授，志賀雅亘博士とともに行い，Fe/LiF 薄膜は産業総合研究所の湯浅新治博士，野崎隆行博士よりご提供いただきました。最後に，本稿で紹介しきれなかったこれまでの研究における共同研究者の皆様，特に著者を放射光科学の道へ導いてくださった藤森淳東京大学名誉教授に感謝の意を表し，本稿の結びといたします。

参考文献

1） S. Sakamoto, M. Tsujikawa, M. Shirai, K. Amemiya and S. Miwa: ACS Appl. Electron. Mater. **4**, 1794 (2022).
2） S. Sakamoto, T. Nozaki, S. Yuasa, K. Amemiya and S. Miwa: Phys. Rev. B **106**, 174410 (2022).
3） S. Sakamoto, T. Higo, M. Shiga, K. Amemiya, S. Nakatsuji and S. Miwa: Phys. Rev. B **104**, 134431 (2021).
4） J. Stohr: J. Mag. Magn. Mater. **200**, 470 (1999).
5） J. Oakabayashi, J. W. Koo, H. Sukegawa, S. Mitani, Y. Takagi and T. Yokoyama: Appl. Phys. Lett. **105**, 122408 (2014).
6） S. Miwa, M. Suzuki, M. Tsujikawa, K. Matsuda, T. Nozaki, K. Tanaka, T. Tsukahara, K. Nawaoka, M. Goto, Y. Kotani, T. Ohkubo, F. Bonell, E. Tamura, K. Hono, T. Nakamura, M. Shirai, S. Yuasa and Y. Suzuki: Nat. Commun. **8**, 15848 (2017).
7） K. Amemiya: Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 10477 (2012).
8） S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando: Nat. Mater. **3**, 868 (2004).
9） S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S.-H. Yang: Nat. Mater. **3**, 862 (2004).
10） S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura and H. Ohno: Nat. Mater. **9**, 721 (2010).
11） H. X. Yang, M. Chshiev, B. Dieny, J. H. Lee, A. Manchon and K. H. Shin: Phys. Rev. B **84**, 054401 (2011).
12） T. Nozaki, A. Kozioł-Rachwał, M. Tsujikawa, Y. Shiota, X. Xu, T. Ohkubo, T. Tsukahara, S. Miwa, M. Suzuki, S. Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, K. Hono, M. Shi-rai, Y. Suzuki and S. Yuasa: NPG Asia Mater. **9**, e451 (2017).
13） T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley and J. Wunderlich: Nat. Nanotechnol. **11**, 231 (2016).
14） V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, T. Moriyama, T. Ono and Y. Tserkovnyak: Rev. Mod. Phys. **90**, 015005 (2018).
15） S. Nakatsuji, N. Kiyohara and T. Higo: Nature **527**, 212 (2015).
16） M.-T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi and R. Arita: Phys. Rev. B **95**, 094496 (2017).
17） Y. Yamasaki, H. Nakao and T.-h. Arima: J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 083703 (2020).
18） N. Sasabe, M. Kimata and T. Nakamura: Phys. Rev. Lett. **126**, 157402 (2021).
19） T. Higo, K. Kondou, T. Nomoto, M. Shiga, S. Sakamoto, X. Chen, D. Nishio-Hamane, R. Arita, Y. Otani, S. Miwa and S. Nakatsuji: Nature **607**, 474 (2022).
20） M. Kimata, N. Sasabe, K. Kurita, Y. Yamasaki, C. Tabata, Y. Yokoyama, Y. Kotani, M. Ikhlas, T. Tomita, K. Amemiya, H. Nojiri, S. Nakatsuji, T. Koretsune, H. Nakao, T.-h. Arima and T. Nakamura: Nat. Commun. **12**, 5582 (2021).

● 著者紹介 ●

坂本祥哉
東京大学物性研究所　助教
E-mail: shoya.sakamoto@issp.u-tokyo.ac.jp
専門：スピントロニクス，放射光分光
[略歴]
2018年東京大学理学系研究科 博士課程修了 博士（理学），2018年スタンフォード大学 海外特別研究員，2019年より，現職。