

鉄系合金における磁歪効果の電子論的理解と物質設計

東京大学 大学院理学系研究科 岡林 潤

1. 緒言

鉄系合金は、バルクや薄膜において基礎科学から産業応用まで極めて広範に及んでいる。中でも、磁性の有無、剛性の大小によって用途は変わってくる。特に、磁化するとひずみが生じる磁歪効果およびその逆効果について、鉄合金ではいくつか報告されている。磁歪効果を積極的に用いたデバイス応用が進み、磁歪効果と電磁誘導を利用した振動発電や振動子アクチュエータなどの IoT デバイスが提案されている[1]。巨大磁歪材料開発は進んでいるが、Tb-Dy-Fe 合金が超巨大磁歪材料とされている[2]。しかし、希少金属を用いることは、デバイス応用の観点から望ましくない。また、磁歪効果を利用したスピントロニクスデバイスの開発も検討されている[3]。特に、誘電体と組み合わせたマルチフェロイック系では、ひずみによる磁気異方性の制御など、近年盛んに研究が進んでいる[4-7]。磁歪研究では、マクロな性能評価による磁歪定数の算出を指標として材料開発が進んでいる一方で、化学結合（軌道混成）と電子論に基づいた磁歪研究が本質的に必要となっている段階である[8]。本研究では、この部分に着目し、磁歪の電子論的な理解によるひずみが誘起する磁気異方性制御に関する物質設計に繋げる提言を行えるような学理の構築を進めた[9]。

研究者は、3d 遷移金属元素を中心とした磁性合金の電子・磁気状態の精密測定を進めている。特に、外的なひずみ印加時の磁気分光を進め、世界最先端の分光技術を開発している。磁歪効果の本質を決定づけるパラメータは何か、新材料開発に向けた指導原理は何か、を考えてきた。外的ひずみによる化学結合の変調を捉え、軌道状態の変調が本質的であることを圧電体 BaTiO₃ 上の Ni/Cu 多層膜の Ni サイトの変化から実証した[8]。研究者が得意とする放射光を用いた X 線磁気円二色性 (XMCD) 分光を中心に、内殻準位からの励起を用いた元素選択性を利用し、5 つの 3d 軌道分布を調べ、3d 電子系でのスピンと軌道の関わる物性の解明を進めてきている[10,11]。スピンと軌道の間にはスピン-軌道相互作用があり、スピンとひずみの間には磁気弾性効果が存在する。これらを司っているのは軌道角運動量であり、この制御性を明確にすることは、磁歪効果の根幹に関わる。しかし、軌道状態を計測する手法は XMCD に限られる。特に、外的な可逆ひずみの印加を可能にし、オペランド XMCD を行えるようになった段階である。そして、「軌道弾性効果」としてひずみと磁性の間について、軌道状態を介してつながれる新原理を実証してきた(図 1)。本研究では、Fe 系合金を中心に、軌道弾性効果の実証を行う。



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「軌道弾性効果」を明確にする)

そこで本研究では、誘電体上の Fe 系合金薄膜に着目し、誘電体への電圧ピエゾ効果により Fe サイトにひずみを可逆的に印加できるようにしてきた。そして、ひずみによる Fe のスピン軌道状態を X 線磁気分光から明らかにし、軌道弾性効果の観点から超巨大磁歪材料開発に向けた設計指針を立てることを目的として研究を実施した。

2. 研究結果

本研究では、磁歪の電子論的な理解に向けて、ひずみ印加時のオペランド XMCD を中心とした独自の計測手法により、磁気異方性の変調と軌道磁気モーメントの相関について、ホイスラー合金 Co_2FeSi 、関連する規則合金 Fe_3Si において、可逆なひずみが誘起する軌道磁気モーメントの変調の起源を明確にし、材料設計指針の創出につなげつつある。

2-1. ホイスラー合金 Co_2FeSi の軌道弾性効果と磁気異方性操作[9]

ホイスラー合金は、 X_2YZ の組成式において、 X , Y が遷移金属、 Z が非金属元素で構成され、体心立方格子を組んだ規則合金である。ホイスラー合金は多種多様な機能性を有し、磁性においては、完全スピン偏極のハーフメタルなバンド構造、熱電効果などの特徴を有する[12]。薄膜においては、基板からの格子整合を保つためにひずみが印加され、磁気異方性が生じることもある。今回、図 2 に示す Co-Co 層、Fe-Si 層からなる Co_2FeSi (CFS) に着目した。この物質は、磁化が大きく、磁化 M の電場 E による微分が示す電気磁気効果 $\alpha = \partial M / \partial E$ の係数を大きくできる特徴がある。次に、基板として用いた誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) は、ペロブスカイト構造で、電圧により格子ひずみを導入でき、その上に堆積した CFS に対して $\pm 0.1\%$ 程度の格子変調ができる[13]。本研究では、絶縁性 PMN-PT 上に堆積した CFS について、試料の表面と基板の裏面に電極を取り付け、ピエゾ電圧の印加による可逆なひずみ導入を用いて CFS の磁気異方性を制御するこ

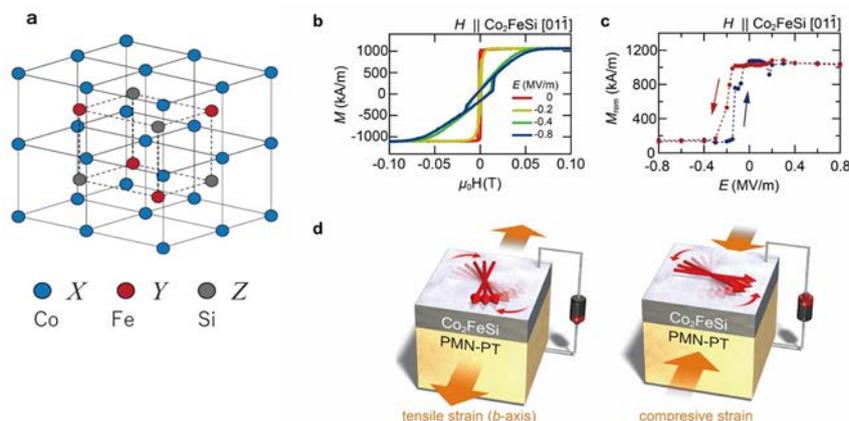


図 2 (a) ホイスラー合金の構造、(b) $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{PMN-PT}$ における印加電圧に依存した磁化測定、(c) 飽和磁化の電圧依存性、(d) 正負の電圧による磁気異方性の変化を表わす模式図

とを行った。特に、その操作性の起源について、オペランド XMCD, 広域X線吸収微細構造解析 (EXAFS) を用いて調べた。これは、電圧による磁化制御を行えることを示したことで、界面マルチフェロイク系 (交差相関係) といえるものである[7]。図2のように、電圧印加による磁気異方性を変調できることを明らかにした[10]。プラス電圧のときに[011]方向、マイナス電圧の時に[111]方向が磁化容易軸となることが判った。

次に、可逆なひずみ印加時のオペランド XMCD を行った。測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (Photon Factory) の BL-7A (東京大学理学部) を用いて、 ± 1.2 T まで印加できる XMCD 装置を用い[10]、試料周辺の電圧印加機構の整備について本助成を用いて行った。測定は室温にて、蛍光収量法を用いて行った。XMCD の測定原理を図3に示す。3d 遷移金属の 2p->3d 励起を用いた内殻吸収分光であり、内殻遷移確率 (図中の数字: クレプシュ

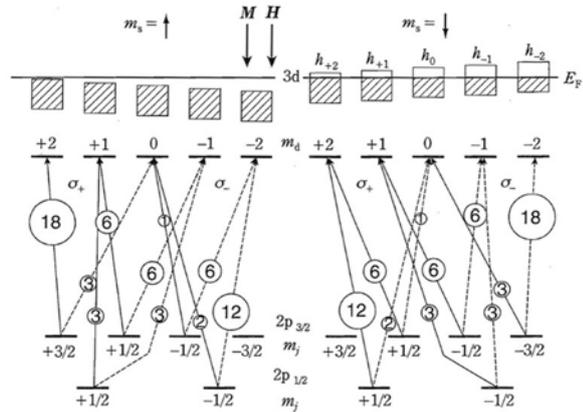


図3 2p->3d 励起の光学遷移過程 (上向きスピン (左側) と下向きスピン (右側) の軌道占有数を上段に示す, 図中の数値は遷移確率を表わす)

ゴールドマン係数) の違いと 5つの 3d 準位の占有数 h_i ($i = 2, 1, 0, -1, -2$) の違いからスピン軌道分裂した $2p_{3/2}$ (L_3), $2p_{1/2}$ (L_2) 吸収端にて円偏光励起の差分 ΔI が XMCD となる[14]。遷移プロセスの総和は次式のように記述され、軌道磁気モーメントに比例する。これにより、元素選択的なスピンと軌道磁気モーメント m_{orb} を算出できる。

$$\Delta I_{L_3} + \Delta I_{L_2} \propto 9(2h_{+2} + h_{+1} - h_{-1} - 2h_{-2}) \propto -9\langle m_{orb} \rangle \quad (1)$$

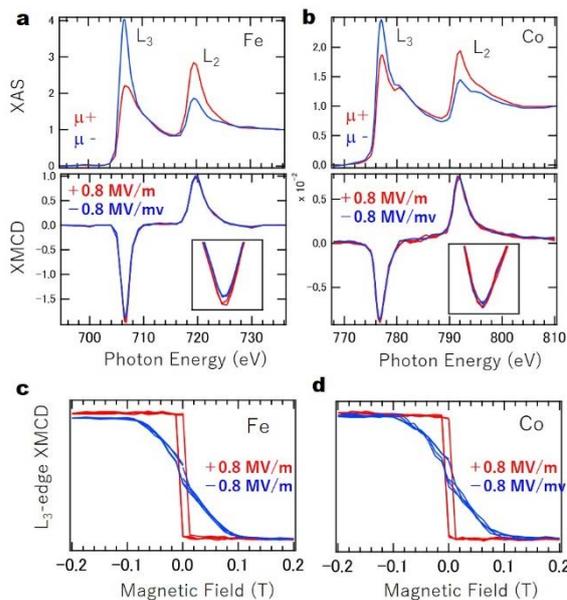


図4 Co_2FeSi における Fe, Co のオペランド XAS/XMCD
(a) Fe L 吸収端の XMCD (挿入図は L_3 ピーク領域の拡大図を示す)
(b) Co の場合(c, d) L_3 吸収端での磁場依存性 (電圧による変化を示す)

CFS/PMN-PTにおける Fe, Co L 吸収端のオペランド XMCD スペクトルを図4に示す。また、総和則によりスピン、軌道磁気モーメントを算出した[9]。プラスとマイナスの電圧印加によるスペクトル変化は Fe サイトの L₃ 吸収端の XMCD において観測され、Co サイトでは変化がない。これは、スペクトルを積分した際に変化をもたらし、Fe の軌道磁気モーメントの変化が CFS の磁気異方性の変調を司っていることを明確に示している。繰り返し測定を行っても再現性のある結果となっている。また、Co の X 線吸収スペクトル (XAS) に肩構造が見えるが、これは分子軌道論により非結合状態に対応し、ホイスラー合金が形成されていることの証となること示されている[15,16]。

次に、XMCD の L₃ 吸収端の磁場依存性を調べることで、元素選択的な磁化曲線を測定した。Fe と Co の間には交換相互作用がはたらくために、磁化容易軸、困難軸の変化は同じものとなる。一方で、XMCD の電圧依存を反映し、Fe では困難軸の際に飽和する強度が異なっていることが判った。図 4(c)では、プラス磁場側を揃え、マイナス磁場側で違いがわかるようにしている。Co ではその変化は観測されていない。

このような XMCD スペクトルの変化の起源を調べるために、構造に関する原子間距離の変化を Fe, Co K 吸収端の EXAFS により調べた。測定は、Photon Factory BL-9A にて行った。前述のオペランド XMCD と同様の電圧印加セットアップを用いて、ひずみ印加時の変化を調べた。光学遷移の際、励起した自由電子がサイト間にて多重散乱を起こすために、干渉効果により吸収スペクトルが振動構造 $\chi(k)$ を有する。これを波数 k に対してプロットし、そのフーリエ変換から距離の情報を得ることができる。XAFS のスペクトルは次式により定式化される[17]。

$$\chi(k) = \sum \frac{NS^2}{kr^2} |f(k)| e^{-2\sigma^2 k^2} \sin(2kr + \delta(k)) \quad (2)$$

ここで、 N は配位数、 r は原子間距離、 S はデバイワラー因子、 $f(k)$ は後方散乱振幅、 $\delta(k)$ は位相シフトを表す。

図 5 には、K 吸収端のスペクトル、フーリエ変換後の EXAFS プロファイルを示す。EXAFS 解析から最近接原子間距離は、Fe, Co サイトそれぞれ 2.22, 2.33 Å と見積もれた。また、±0.8 MV/m の電圧印加によりひずみ量が変わることを調べた。PMN-PT が電圧による 0.1% の構造変化を示すことを反映して、EXAFS プロファイルの第一近接原子間距離に変化が見える。Fe と Co にて変化の方向がそれぞれ

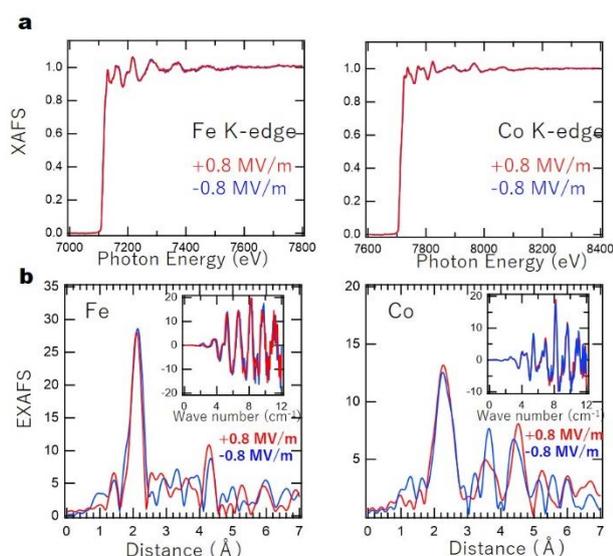


図 5 (a) Co₂FeSi の Fe, Co K 吸収端の XAFS スペクトル (b) EXAFS プロファイル (挿入図は波数依存性を示す)

-0.27%, +0.09%と反対であることが判った。これは、CFS 層が特殊な(422)配向をしていることに由来する。このように、ひずみ印加による m_{orb} の変化を放射光分光により元素選択的に捉えることができた。

これらの実験事実を基に、磁気異方性の操作の起源を考察する。磁気異方性エネルギー K [J/m³] は m_{orb} の変化および電気四極子 Q_{zz} と関連があり、以下の式で記述される[18]。

$$K = \frac{1}{4} \alpha \xi \Delta m_{orb} + \frac{21 \xi^2 Q_{zz}}{2 \Delta_{ex}} \quad (3)$$

ここで ξ はスピン軌道結合定数、 α はバンド構造に基づく係数、 Δ_{ex} は交換分裂を表す。CFS/PMN-PT 系では、Fe の Δm_{orb} が磁気異方性を担っていることが判ったが、定量的にも 10^4 J/m³ の磁気異方性エネルギーとなることが見積もれた。このように、元素選択的なひずみと m_{orb} の変化を磁気異方性と関連付ける初めての研究を行えた。次に、Co の役割

について考察する。Co 気ホイスラー合金では、Fermi 準位近傍は Co の状態密度が支配的であることは、第一原理計算から示唆されている。ハーフメタル伝導を担い、伝導性が良いために m_{orb} の変化がないものと考えられる。この様子を図 6 に模式的に示す。ホイスラー合金では、各元素の役割が異なっていることが今回初めて判った。また、非磁性元素 Si は、ホイスラー規則化合物を形成する役割を担っている。

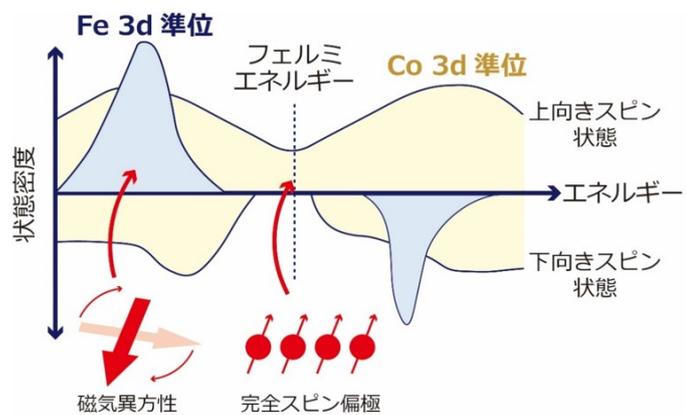


図 6 Co_2FeSi の状態密度の模式図

磁歪効果はマクロな現象として理解されているが、本研究により、電子論的な理解ができるようになった。ひずみによる m_{orb} の変化を捉えることができ、これが磁歪効果の背景にあるものと考えられる。つまり、ひずみによる変化は m_{spin} よりも m_{orb} の変化が重要となる。これを軌道弾性効果と名付けた。軌道弾性効果を定式化すると、ひずみ ϵ の関数として、 $m_{orb}(\epsilon) = m_{orb}^0(1 + \lambda\epsilon)$ と 1 次の変化として記述できる。ここで λ は軌道弾性定数となる。これにより見積った $m_{orb}(\epsilon)$ は、CFS の磁歪定数 12.22×10^{-6} と矛盾ないものとなった[19]。

2-2. Fe 基ホイスラー合金 Fe_3Si の磁気異方性操作

Co_2FeSi の Co サイトを Fe に置き換えたものが Fe_3Si である。 Fe_3Si は半導体 GaAs や MgO との格子整合性がよく、スピントロニクス材料としての研究が進んでいる[20-23]。一方、Fe 中の Si 組成に依存して磁歪効果が異なることが古くから知られており、軟磁性

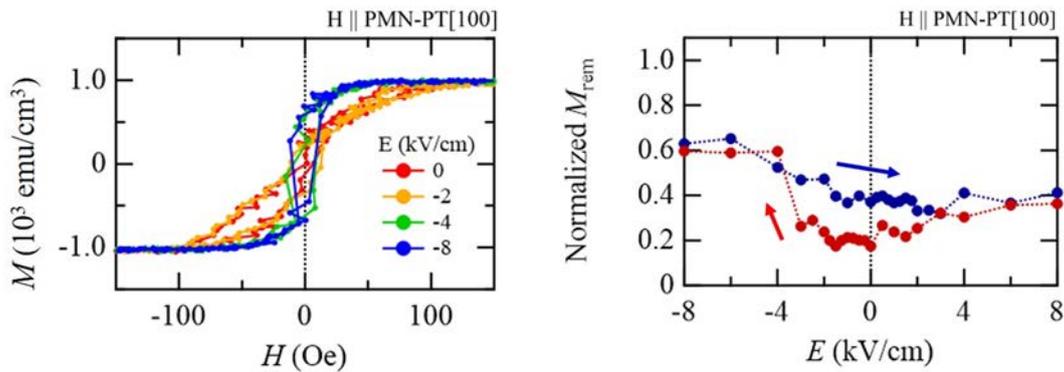


図7 Fe₃Si/PMN-PT の電圧に依存した磁化曲線，飽和磁化の電圧依存性

体としての応用も進み、トランスコアなどに用いられている[24]。Fe₃Si は、Fe-Fe 層、Fe-Si 層から形成されているが、その規則度に応じて磁気特性が変化することも報告されている。完全に規則化した D0₃ 構造から、ランダムネスの入った B₂ 構造となる場合もある。このような多彩な物性を示す Fe₃Si について、ひずみによる電子・磁気状態の変化を調べる研究は今まで報告がない。本研究では、PMN-PT 基板上に堆積した Fe₃Si について、上記の CFS 同様にひずみ印加時のオペランド XMCD を行った。

Fe₃Si /PMN-PT の piezoelectric voltage-magnetization characteristics are shown in Fig. 7. This is opposite to the case of CFS. The reason for this is being investigated. For this purpose, the Fe L absorption end operando XAS/XMCD was performed. As shown in Fig. 8, unlike CFS, there is no multiple structure, and it has a characteristic spectrum shape unique to metals. For positive and negative voltage application, the XMCD spectrum does not change, which is a characteristic feature.

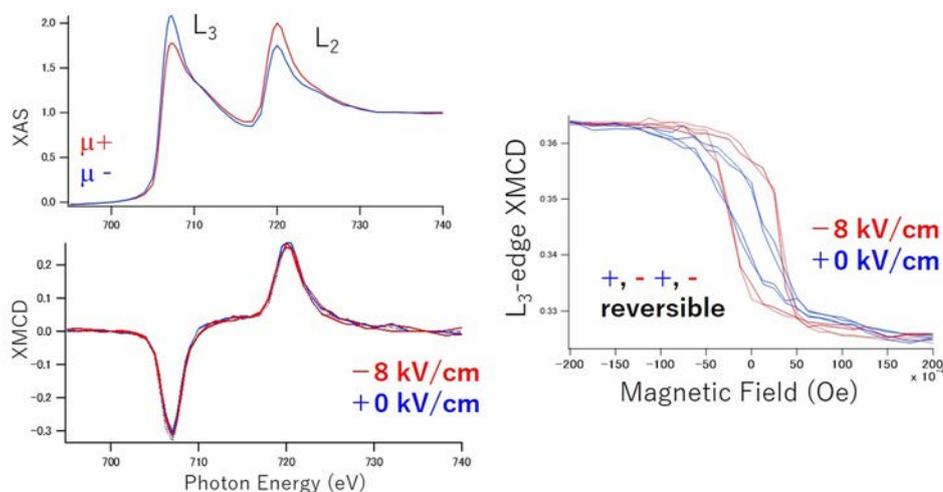


図8 Fe₃Si/PMN-PT の電圧に依存した Fe L 吸収端の XAS および XMCD, L₃ 吸収端における磁場依存性

である。そのため、軌道磁気モーメント m_{orb} がひずみに対して変化がないことを意味する。これは、CFSの場合と対称的である。一方、 L_3 吸収端での磁場依存性では、磁気異方性の容易軸が変化していることがわかる。これは、前節での軌道弾性効果では説明できない現象である。そのために、 Fe_3Si のひずみによる磁気異方性変調には、式(3)の右辺第二項の電気四極子 Q_{zz} を考慮した電荷分布の再配列が重要であることがオペランド XMCD により初めて判った。

Feの電子・磁気状態の詳細な解析のために、メスバウアー分光を行った。メスバウアー分光は、Fe原子核励起 (14.4 keV) を用いて、外殻電子状態による超微細構造スペクトルの変化を捉える測定である[25]。今回、励起光源にはSPring-8の偏光放射光を用い、電圧印加時のオペランド・メスバウアー分光を行えるようにして、変化を捉えた。電圧の有無における転換電子メスバウアー分光 (CEMS) を図9に示す。スペクトル形状の変化を捉えることができ、スペクトルのフィッティングからFe-Fe, Fe-Si 化学結合による成分と、規則度に関する情報も捉えられることが判った。メスバウアー分光から、四極子分裂が変化することも判った。オペランドXMCD, メスバウアー分光を組み合わせることで、軌道弾性効果ではなく、四極子型の電荷分布配列が磁気異方性の変化を引き起こしていることが初めて判った。また、第一原理計算でもこの傾向は支持されることも判った。このように、CFSと Fe_3Si ではひずみによる物性応答の違いがあることが明確になり、オペランド磁気分光の特徴を活かして初めてできる研究をすすめることができた。

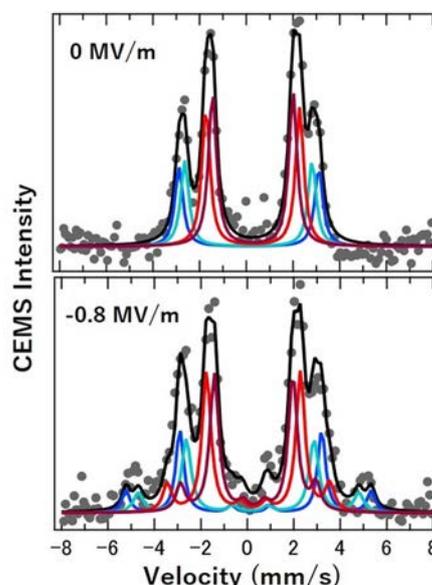


図9 $Fe_3Si/PMN-PT$ の電圧に依存したメスバウアー分光スペクトル

3. 結言

上記の2つの系 (Co_2FeSi , Fe_3Si) でのひずみに対する軌道磁気モーメント m_{orb} について調べてきた。本研究により、ひずみと m_{orb} の関係についての普遍的法則の導出に結び付けられ、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しつつある。これは、「磁歪効果」による従来のマクロな現象論ではなく、ミクロな電子論に基づく理解を初めて与えることになる。また、材料設計において、ひずみ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。これにより、重金属元素 (レアアース) を用いることなく同等の性能を持つ物質開発に貢献できる点を強調する。そして、低コストで、環境にやさしい新物質開発、新機能創出に結びつけられ

ると考える。一方、 Fe_3Si では軌道弾性効果に従わない系であることから、今後のさらなる研究が必要な段階である。これらから理解できることは、軌道弾性には Fe とアニオン原子の化学結合の必要性が挙げられる一方、Fe-Fe 結合に伴う効果を打ち消す要因もありうる。さらなる系統性を調べることで、普遍的な物性則を見出し、磁歪効果の新展開および物質の剛性の制御に繋げるための礎を築けた。そして、このことを用いることで超磁歪材料の開発につながるものと考えられる。



図 10 本研究から波及する応用分野

このように、今後の材料物性研究には、化学的、物理学的な見地から応用を見据えた多角的な物質科学研究が必要になると考える。特に、元素選択的な議論を可能にする X 線領域の分光技術を駆使して、オペランド計測によるスピン軌道状態のひずみ応答性の精密測定になる。そして、鉄鋼材料の磁歪効果に関して電子論的に展開していく特徴的な手法となる。本研究からの波及効果として、図 10 に示すような応用展開が想定され、そのための基幹部分の理解を強化できたと考えている。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成を受けて実施されたものです。また、本研究は、阪大基礎工の浜屋宏平教授、宇佐見喬政助教との共同研究であり、感謝申し上げます。

References

- [1] T. Ueno and S. Yamada, IEEE Trans. Magn. **47**, 2407 (2011).
- [2] J. Atulasimha and A. B. Flatau, Smart Mater. Struct. **20**, 043001 (2011).
- [3] Shinya Ota, Akira Ando, and Daichi Chiba, Nature Electronics **1**, 124 (2018).
- [4] N. A. Spaldin and R. Ramesh, Nat. Mater. **18**, 203 (2019).
- [5] J.-M. Hu and C.-W. Nan, APL Mater. **7**, 080905 (2019).
- [6] C. A. Vaz, J. Phys: Condens. Matter **24**, 333201 (2012).
- [7] T. Taniyama, J. Phys: Condens. Matter **27**, 504001 (2015).
- [8] J. Okabayashi, Y. Miura, and T. Taniyama, npj Quantum Mater **4**, 21 (2019).
- [9] Jun Okabayashi, Takamasa Usami, Amran Mahfudh Yatmeidhy, Yuichi

- Murakami, Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani, Yoshihiro Gohda and Kohei Hamaya. *NPG Asia Materials* **16**, 3 (2024).
- [10] J. Okabayashi, Element-specific spin states in Heusler-alloy compounds probed by X-ray magnetic spectroscopy, progress in photon science, springer series in chemical physics 125, p. 169 (Springer Nature Switzerland AG, 2021)
- [11] J. Okabayashi, in Progress in Photon Science II, edited by K. Yamanouchi, S. Tunik, and V. Makarov (Springer Nature Switzerland AG, 2019), p. 471. Tailoring Spins and Orbitals Probed by X-ray Magnetic Circular Dichroism
- [12] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S.P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry **39**, 1 (2011).
- [13] S. Fujii et al. *NPG Asia Mater.* **14**, 43 (2022).
- [14] G. van der Laan and A. I. Figueroa, *Coord. Chem. Rev.* **277–278**, 95 (2014).
- [15] I. Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
- [16] J. Okabayashi, H. Sukegawa, Z. Wen, K. Inomata, and S. Mitani, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 102402 (2013).
- [17] XAFS の基礎と応用、日本 XAFS 研究会編 (2017) 講談社
- [18] Y. Miura and J. Okabayashi, *J. Phys.: Condens. Matter* **34**, 473001 (2022).
- [19] H. Pandey et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 022402 (2014).
- [20] J. Karel et al., *Phys. Rev. B* **91**, 144402 (2015).
- [21] F Stromberg et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 425205 (2008).
- [22] S. Yamada et al., *Phys. Rev. B* **86**, 174406 (2012).
- [23] B. H. Zhang, Z. Wang, Y. N. Zhang, and R. Q. Wu, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 095602 (2019).
- [24] Yasuhiro Kobayashi, Shinji Kitao, Kosuke Yuasa, Makoto Seto, *Hyperfine Interactions* **243**, 26 (2022).
- [25] Yutaka Yoshida and Guido Langouche edited, *Modern Mössbauer Spectroscopy, New Challenges Based on Cutting-Edge Techniques*, Nature Springer (2021).