

## マルチフェロイック $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 薄膜の X 線磁気円二色性 X-ray magnetic circular dichroism study of multiferroic $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ thin films

芝田悟朗<sup>1\*</sup>, 毛司辰<sup>2</sup>, 池田啓祐<sup>3</sup>, 和達大樹<sup>4</sup>, 齋藤智彦<sup>1</sup>, 片山司<sup>2</sup>,  
長谷川哲也<sup>2</sup>, 藤森淳<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 東京理科大学 理学部第一部 応用物理学科 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

<sup>2</sup> 東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

<sup>3</sup> 東京大学 物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センター,  
〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

<sup>4</sup> 兵庫県立大学大学院理学研究科 物質科学専攻, 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

<sup>5</sup> 早稲田大学 先進理工学部 応用物理学科, 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

Goro SHIBATA<sup>1,\*</sup>, Shishin MO<sup>2</sup>, Keisuke IKEDA<sup>3</sup>, Hiroki WADATI<sup>4</sup>, Tomohiko SAITOH<sup>1</sup>,  
Tsukasa KATAYAMA<sup>2</sup>, Tetsuya HASEGAWA<sup>2</sup>, and Atsushi FUJIMORI<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Physics, Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science, 6-3-1  
Niijuku, Katsushika-ku, Tokyo 125-8585, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku,  
Tokyo 113-0033, Japan

<sup>3</sup> Laser and Synchrotron Research Center, The Institute for Solid State Physics, 5-1-5 Kashiwanoha,  
Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

<sup>4</sup> Department of Material Science, School of Science, Hyogo University, 3-2-1 Koto, Kamigori,  
Hyogo 678-1297, Japan

<sup>5</sup> Department of Applied Physics, School of Advanced Science and Engineering, Waseda University,  
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

### 1 はじめに

マルチフェロイック物質は 2 つ以上の秩序特性を併せ持つ物質群であり、電場による磁化制御、磁場による分極制御への応用の観点から注目を集めている。近年、層状の結晶構造をもつ物質である  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  (FMO) が強誘電性と反強磁性を併せ持つマルチフェロ物質であり、実際に電気磁気効果を示すことが明らかになった[1,2]。この物質は基底状態としては層間の磁気モーメントが打ち消し合う反強磁性であるが、数テスラ程度の強磁場印加[1,2]や元素置換[2]による磁気相互作用の変化によってフェリ磁性相が安定化することが知られている。より具体的には、結晶中に 1:1 の割合で存在する正四面体( $T_d$ ) Fe サイトと正八面体( $O_h$ ) Fe サイトが異なる大きさの磁気モーメントを持ち、それらが互いに逆向きのスピンを持つことでフェリ磁性となる[1-3]。このように、バルク  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は反強磁性相とフェリ磁性相の相境界付近にあると考えられる。そのため、室温に近い条件で強磁場を用いることなくより安定的にマクロな磁化を持つフェリ磁性相を安定化させることができれば、応用の幅が大きく広がることが期待される。

最近、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に成長させた FMO 薄膜がフェリ磁性を示し、さらに磁気転移温度がバルクの場合の 60 K から大幅に上昇して 230K となることが明らか

かとなった[4]。この転移温度の上昇の起源については、薄膜とバルクとの間における構造の差（エピタキシャル歪み、欠陥、antisite など）や化学組成の違いに由来すると考えられるが、その具体的機構は未だ不明である。仮にこの微視的機構が明らかになれば、磁気転移温度をさらに上昇させるための指針が得られることが期待される。

本研究では、FMO 薄膜における Fe の電子状態、特に  $T_d$ ,  $O_h$  の各サイトの Fe が示す磁性と電子状態について明らかにするため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上 FMO 薄膜の X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行った。

### 2 実験

Pulsed Laser Deposition (PLD) 法により、 $c$  軸配向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に膜厚約 80 nm の FMO 薄膜試料を成長させた。蒸着は  $10^{-2}$  Torr の Ar 雰囲気下で行い、蒸着

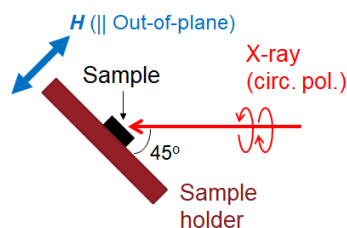


図 1 : XMCD の測定配置 ( [7] より改変引用 )

温度は 780°C であった。作製した薄膜はフェリ磁性転移温度 230 K を示し、100 K において飽和磁化  $1.5\mu_B/\text{f.u.}$ 、保磁力 20 kOe の磁気ヒステリシス曲線を示した[4]。XMCD 測定は KEK-PF の BL-16A に設置したベクトルマグネット XMCD 装置[5,6]を用いて行った。図 1 に本実験の測定配置を示す。以前の研究と同様に、面直磁場配置かつ入射角  $45^\circ$  の配置で測定を行った[7]。測定温度は  $T = 100 \text{ K}$  であった。測定時の真空度は約  $1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$  であった。

### 3 結果および考察

図 2 に、 $T=100 \text{ K}$  で測定した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上 FMO 薄膜の X 線吸収分光 (XAS) および XMCD スペクトルを示す。XAS スペクトルの形状は  $\text{FeO}$  のもの[8]と類似しており、主成分が  $\text{Fe}^{2+}$  であることが分かる。FMO の各イオンの形式価数は  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Mo}_3^{4+}\text{O}_8^{2-}$  であり、本結果はそれと合致している。また、XMCD スペクトルの形状および強度は磁場に依存していないことが分かる。このことから、常磁性成分はほとんど存在せず、強磁性 (フェリ磁性) 成分が主な磁性を担っていることが分かる。磁場 1 T のスペクトルに対し XMCD 総和則[9,10]を適用した結果、軌道磁気モーメント  $M_{\text{orb}}$  と有効スピン磁気モーメント  $M_{\text{spin}}^{\text{eff}}$  の比は  $M_{\text{orb}}/M_{\text{spin}}^{\text{eff}} \sim 0.3$  となった。この比は  $3d$  遷移金属元素としては比較的大きな値であり、本薄膜が示す垂直磁気異方性と関係している可能性がある。

図 3 は、磁場 1 T の XMCD スペクトルを複数の参照スペクトル[11-13]と比較したものである。ピーク位置および符号の比較から、本実験で測定した FMO 薄膜は  $O_h$  対称性を持つ Fe イオンが磁場と反平行、 $T_d$  対称性を持つ Fe イオンが磁場と平行に磁化しているようなフェリ磁性体であることが明らかになった。

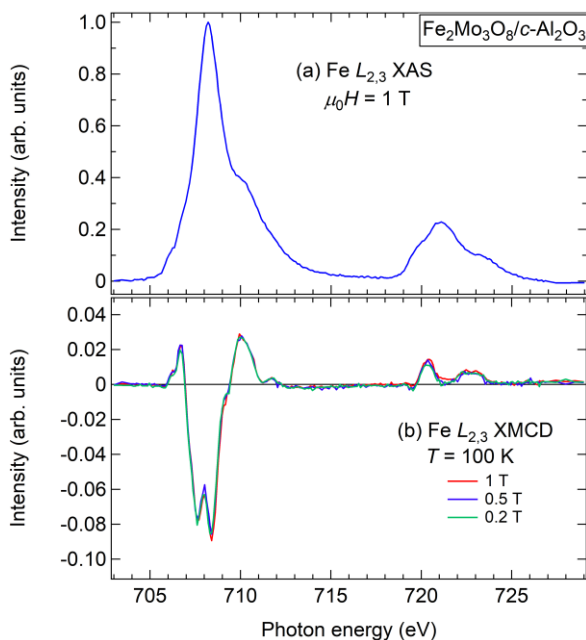


図 2:  $T=100 \text{ K}$  における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上 FMO 薄膜の (a)XAS, (b)XMCD スペクトル

バルク FMO のメスバウアー測定によれば、 $O_h$  対称 Fe サイトの方が  $T_d$  対称 Fe サイトよりも大きなスピン磁気モーメントを持っていることが知られており[3]、本実験結果は薄膜での磁気構造がバルクのものとは異なっている可能性があることを示唆するものになっている。例えば、異なる  $T_d$  対称 Fe サイト同士が反強磁性的に結合することによって、試料全体としては  $O_h$  対称 Fe サイトと同じ向きに磁化するという可能性が考えられる。現在、この仮説を検証するための第一原理計算を進めている。

### 4 まとめ

バルクの反強磁性転移温度(60 K)よりも高いフェリ磁性転移温度 (230 K)を示す  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上 FMO 薄膜の XMCD 測定を行い、薄膜 FMO の磁気構造に関する知見を得た。XMCD の磁場依存性から、常磁性成分はほぼ存在せず強磁性 (フェリ磁性) 成分が主であることが明らかになった。また XMCD 総和則から、軌道磁気モーメントが比較的大きな値を持つことが判明した。さらに XMCD の参照スペクトルとの比較から、この FMO 薄膜では  $O_h$  対称性を持つ Fe イオンが磁場と反平行、 $T_d$  対称性を持つ Fe イオンが磁場と平行に磁化しているようなフェリ磁性となっていることが明らかになった。

### 参考文献

- [1] Y. Wang *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 12268 (2015).
- [2] T. Kurumaji *et al.*, *Phys. Rev. X* **5**, 031034 (2015).
- [3] H. Czeskleba, P. Imbert, and F. Varret, *AIP Conf. Proc.* **5**, 811 (1972).
- [4] 毛司辰ほか, 第 80 回応用物理学会 秋季学術講演会 19p-133-9 (2019).
- [5] M. Furuse *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 4100704 (2013).
- [6] G. Shibata *et al.*, *npj Quantum Mater.* **3**, 3 (2018).

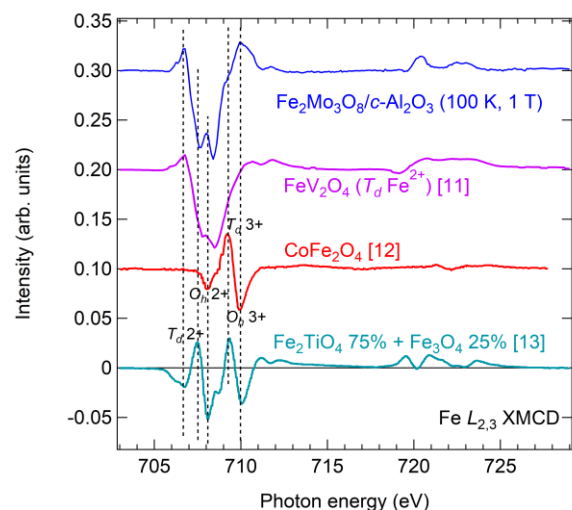


図 3:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上 FMO 薄膜の XMCD スペクトルおよび参照スペクトル[11-13]との比較

- [7] 芝田悟朗ほか, *Photon Factory Activity Report 2018*, **36** (2019); G. Shibata *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **125**, 12929 (2021).
- [8] T. J. Regan *et al.*, *Phys. Rev. B* **64** 214422 (2001).
- [9] B. T. Thole *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [10] P. Carra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [11] K. Matsuura *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 035133 (2015)
- [12] Y. K. Wakabayashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **96** 104410 (2017).
- [13] C. I. Pearce *et al.*, *Am. Mineral.* **95**, 425 (2010); J. Everett *et al. J. R. Soc. Interface* **11**:20140165 (2014).

成果

1. 芝田悟朗ほか, 日本物理学会 2020 年秋季大会 8aE2-5 (2020).

\* shibata@rs.tus.ac.jp