

学位論文 博士（工学）

**Pd(100)超薄膜において
量子井戸状態により誘起された強磁性**

2017年3月

慶應義塾大学大学院理工学研究科

櫻木俊輔

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	研究目的	2
1.3	本論文の構成	2
第 2 章	理論および関連研究の現状	4
2.1	金属の磁性の理論: Stoner criterion	4
2.2	Pd の磁性	7
2.2.1	バルク Pd の磁性	7
2.2.2	Pd 微粒子の磁性	9
2.2.3	Pd 薄膜の磁性	13
2.3	量子井戸状態	16
2.3.1	金属超薄膜における量子井戸状態の物理モデル	16
2.3.2	量子井戸状態による磁性の変調	18
2.3.3	量子閉じ込め効果が結晶構造に与える影響	22
第 3 章	Pd(100) 超薄膜に膜厚に依存して発現する強磁性	24
3.1	はじめに	24
3.2	研究方法	25
3.2.1	実験方法	25
3.2.2	第一原理計算	30
3.3	結果および考察	31
3.3.1	膜質の評価	31
3.3.2	磁気特性の評価	34
3.3.3	Pd(100) に生じた量子井戸誘起強磁性に関する考察	40

3.4	まとめ	44
第4章	Pd(100)/SrTiO₃の量子井戸誘起強磁性における界面構造変化の影響	45
4.1	はじめに	45
4.2	実験方法	46
4.3	実験結果	46
4.3.1	試料の磁気機能の評価	46
4.3.2	試料の構造評価	50
4.4	考察	52
4.4.1	冷却による試料の構造変化	52
4.4.2	界面構造の変化が磁気機能に与える影響	52
4.4.3	磁化の温度依存性に観測された急峻な変化の起源	54
4.5	まとめ	55
第5章	Pd(100)超薄膜に生じる強磁性に由来した自発歪み	57
5.1	はじめに	57
5.2	研究方法	58
5.2.1	構造解析実験	58
5.2.2	第一原理計算	64
5.3	結果および考察	65
5.3.1	構造解析実験の結果	65
5.3.2	第一原理計算による構造と磁性の関係の検討	70
5.4	まとめ	74
第6章	結論	75
	謝辞	78
	参考文献	80

第1章 序論

1.1 はじめに

Fe や Co 等を含む磁性体は、その磁極の向きを反転させることでメモリーとして広く用いられている。しかしながら、材料の磁極を反転させるためには、磁気ヘッド等から磁場を発生させる必要があり、多くのエネルギーを要することが問題となっている。近年これを解決するために、外場により材料の磁気特性を変調させることで、磁極の反転に必要なエネルギーを極限まで減少させることを目的とした研究が盛んに行われている。これまでには、強磁性金属への巨大電場印加による磁気異方性制御などの研究成果が報告されており [1, 2]、それにより外場により材料の磁気特性を人為的に操ることができる可能性が示唆され、大きな注目を集めている [3]。先行研究では、強磁性金属に巨大電場を与えた際の磁気特性の変化が議論されている。特に、Co 超薄膜に電場を印加した際にはそのキュリー点に変化し、材料の磁気秩序自体を外場により制御することができることが示唆されている [4]。しかしながら、現状では電場が磁気特性を変調させるメカニズムが十分に解明されていないために、外場による磁性制御を応用する上での明確な指針を立てることができていない。このような状況の中、近年、バルクでは非磁性ながらもナノスケール下では強磁性を発現することが知られている Pd に関して、磁気制御の研究が行われている [5]。Pd にナノスケール下で発現する強磁性は、Stoner 理論 [6] の観点からフェルミエネルギー付近の状態密度が量子効果により上昇したと考えることで説明され、その磁性の発現を電子状態の観点から明瞭に議論することが可能である。よって、その知見から得られた強磁性の発現に関わる物理パラメータを制御することで、非磁性-強磁性スイッチングといった大きな磁性の変化が理論に基づき観測されることが期待される。これは、磁性が生じない材料に人工的に磁性を付加することを目指した研究であり、この技術が Pd にとどまらず一般の材料にまで広がれば、将来的に

磁性材料の幅を格段に広げる可能性を秘めている。

Pdに発現する強磁性に関しては、これまでに実験と理論計算の両面から系統的な研究が行われている。Pd 微粒子の実験では、微粒子に強磁性が発現することが実験的に示され、その(100)表面にNiを凌駕する大きさの自発磁化が存在することが示唆されている [7]。加えて電子構造計算からは、Pd(100) 超薄膜は量子井戸状態に起因して強磁性を発現するようになり [8, 9]、そのフェルミレベルを電場で制御することで、非磁性-強磁性間のスイッチングが可能であることが予想されている [10]。よって、ナノスケール下でPdに発現する強磁性の起源が解明されることで、外場により磁気秩序がその発現原理に基づき制御される可能性が十分にありうる。

1.2 研究目的

上述のように、磁性材料への電場印加に伴う磁気特性制御の研究が大きな注目を集めており、これは磁気メモリーにおける磁化反転を高速且つ低エネルギーで行うことを可能にする、画期的な技術であると言える。これまで未開拓であった外場が磁性材料の特性を変化させる現象の詳細なメカニズムの解明が可能となれば、外場による磁性変調技術がより一般的に議論されうる。これにより磁性制御の手法技術の基礎が固まり、その技術を応用する際の指針が立つものと期待される。

そのメカニズムの解明の第一歩として、本研究ではこれまでに理論計算から外場による磁性制御の可能性が十分に議論されている Pd(100) 超薄膜に関して、その磁気特性を実験的に調べることを目的とした。理論計算からは、Pd(100) 超薄膜は強磁性を発現することが予測されており、Pd(100) 超薄膜においてその磁気特性の膜厚依存性を調べることにより、計算との比較から Pd にナノスケール下で生じる強磁性の起源を解明できるものと期待される。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。第1章に、本研究の背景及び目的を記した。第2章では、ナノスケール金属の強磁性を議論するにあたり、その基礎となる遍歴電子系に発現する強磁性の理論モデルである Stoner criterion を概観する。その上

で、これまでに報告されている Pd 微粒子および Pd 超薄膜の磁性研究の概要、また金属における量子閉じ込め効果の理論的解釈として量子井戸状態の研究の概要を記す。第 3 章では、Pd(100) 超薄膜の磁気測定の結果を記す。ここで、SrTiO₃(100) 基板上にエピタキシャル成長した Pd 超薄膜が、*d* 電子量子井戸状態に起因して強磁性を示すことを記す。第 4 章では、SrTiO₃(100) 基板の構造相転移が Pd(100) 超薄膜中の量子井戸状態に与える影響を記す。ここで、構造相転移に起因して生じた Pd(100)/SrTiO₃ 界面の結晶転位により量子井戸の有効膜厚が変化し、量子井戸誘起強磁性の磁気モーメントに変化が生じること、また、界面の結晶転位の増加が量子井戸誘起強磁性の発現を妨げることを記す。第 5 章では、Pd(100) 超薄膜における in-situ 構造解析実験より、結晶構造の変化より Pd(100) 超薄膜中の量子井戸強磁性について議論を行う。実験より、Pd に量子井戸状態により生じた磁気相転移が Pd の結晶成長に影響を与えることが明らかとなり、また Pd が交換分裂した際のエネルギー損を抑制するために自ら格子を膨張させていること、すなわち Stoner criterion の逆効果の存在が観測されたことについて記す。以上をまとめ、第 6 章に結論を述べる。

第2章 理論および関連研究の現状

2.1 金属の磁性の理論: Stoner criterion

強磁性とは、物質中の電子スピンの向きが自発的に対称性を崩し方向を揃えた状態、すなわち自発磁化を持った状態のことである。磁性理論はスピンとの関係が深いことから、強磁性の記述に関しては、量子力学の発展に伴い盛んに研究が行われてきた。その結果、局在電子系による磁性や、遍歴電子系による磁性、また、久保効果に代表されるメゾスコピック系で生じる磁性が理論的に予想された。本研究で取り扱う Pd については、微粒子における X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定結果 [11] から、4d 電子の遍歴性が磁性に大きく関係していることが分かっている。よって、薄膜に関してもこれらの遍歴性を持った電子が磁性に関わると予想されるため、本節において遍歴電子による磁性に関してまとめる。

電子の遍歴性を考慮するということは、すなわちバンド電子から磁性を考察するということである。このような強磁性に関するもっとも簡単な考え方として、Stoner の理論 [6] が挙げられる。この理論からは、 I を系の交換積分、 $D(\epsilon_F)$ をフェルミエネルギー付近の状態密度として、0 K において、

$$ID(\epsilon_F) > 1 \quad (2.1)$$

が満たされれば強磁性が発現するといった条件式 (Stoner criterion) が導かれている¹。常磁性バンドにおいて $D(\epsilon_F)$ の大きいことは、電子系の交換エネルギーが高くな

¹ Stoner criterion は、 I をバンド内の Bloch 電子に生じる交換エネルギーのパラメーターとして扱ったモデルより得られる。本条件に関して、有限温度における挙動を議論するにあたり、Hubbard ハミルトニアンにおける乱雑位相近似および Hartree-Fock 近似を用いた自由エネルギーの考察が行われる [12]。その際、この Hubbard ハミルトニアンに電子系の多体効果を考慮した電子同士の反発力を表す項があらわれるため、この電子間の相関の効果を単純化してパラメーターとして扱う (Stoner 模型)。これを 1 電子当りの値にスケールしたものが Stoner criterion の I に相当することが示される。

ることを意味する。このような状況において交換分裂によりスピン偏極が生じることにより、系の電子の運動エネルギーは上昇するものの交換エネルギーに利得を与えることが出来る。よって、Stoner criterion は、電子系のスピンの方向が自発的に揃うことに伴い生じた交換エネルギーの利得が運動エネルギーの増大を上回る閾値を示すものであると考えられ、それが主に $ID(\epsilon_F)$ の値により決定されることを示している。

Stoner criterion が満たされない場合、磁化率 χ はパウリの常磁性による磁化率 χ_P を用いて

$$\chi = \frac{\chi_P}{1 - ID(\epsilon_F)} \quad (2.2)$$

と表される。これは、パウリの常磁性理論から得られる磁化率を電子の交換相互作用の観点から補正し、 $D(\epsilon_F)$ の大きな物質ほど常磁性磁化率が大きくなることを示す。これは一般的に交換増大と呼ばれている。式 (2.2) から、Stoner criterion が満たされた場合には磁化率が発散することが分かる。これは常磁性状態の不安定化を意味し、 $ID(\epsilon_F)$ の増大に伴い系に磁気秩序が発生しやすくなることを示唆する。

図 2.1 に理論計算から求められた各種遷移金属の I 、 $D(\epsilon_F)$ の値とその積を示す [13]。この結果から、強磁性体としてよく知られる Fe、Co、Ni は Stoner criterion を満たし、他の物質ではそれを満たさないことが分かる。また、Pd は I と $D(\epsilon_F)$ の積の値が比較的 1 に近いことがわかり、このことから、Pd は強磁性に近い常磁性体であることが分かる。

Stoner 理論では、電子間の相関が十分に考慮されていない²。また、熱によるスピンのゆらぎの影響も考慮されていないため、強磁性の安定性が過大評価されていると考えられる³。しかしながら、それらの影響を考慮しても、 $ID(\epsilon_F)$ の大きな物質ほど強磁性を発現しやすい傾向にあることには変わりがない。そのため、Stoner criterion は強磁性の発現に関する表現として、定性的に優れていると考えられる。

² 遍歴電子系の磁性理論において、電子間の相関の効果を厳密に取り込むことは困難である。この問題こそ、「なぜ遷移金属に磁性が生じるのか」というシンプルな疑問が完全には解明されない原因であると筆者は考える。

³ Stoner の理論における乱雑位相近似および Hartree-Fock 近似を用いたモデルでは、熱による平均場のずれを考慮することができない。この問題点について、守谷らによる理論研究により弱い強磁性体において、平均場のずれ分、すなわちスピンのゆらぎの効果を自己無撞着的に求める手法が提案されている。これより、キュリー温度付近での Stoner 理論は改善された。これらの議論は一般的な磁性の教科書 [12, 14] において詳しく解説されているため、ここでは細かな説明は割愛する。

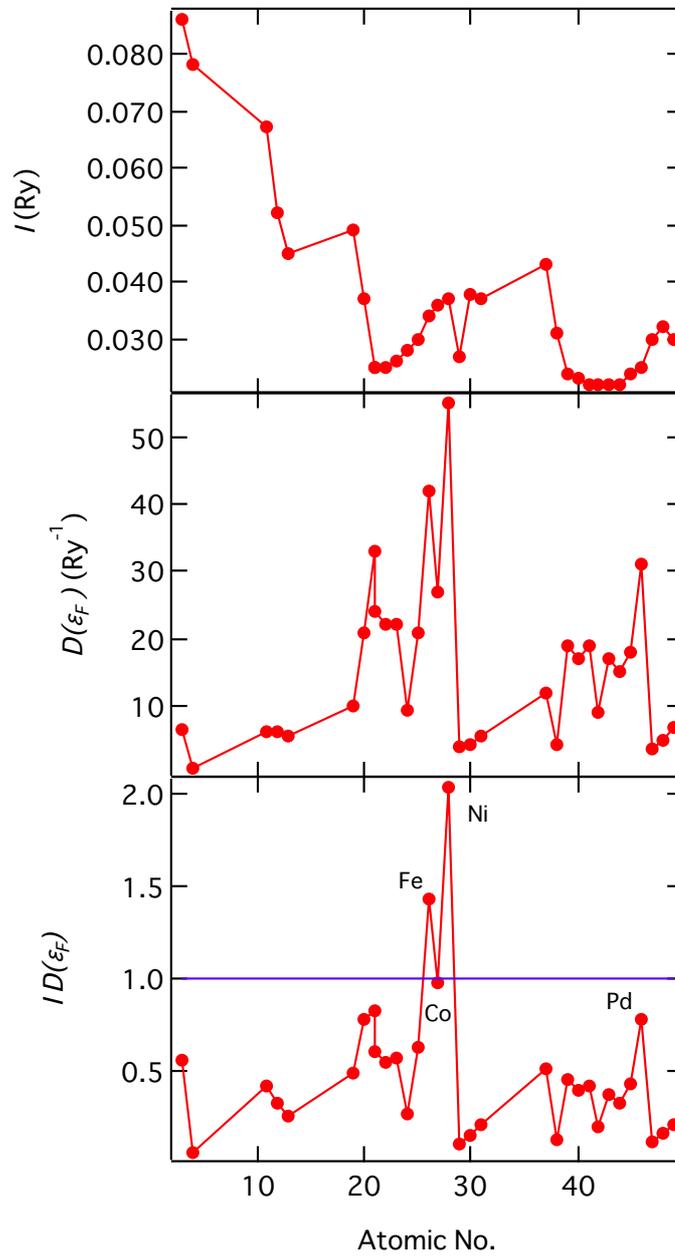


図 2.1: 第一原理計算から求められた I 、 $D(\epsilon_F)$ [13].

2.2 Pdの磁性

前節で述べたように、バルク Pd は Stoner 理論の観点において強磁性に近い物質であると考えられるため、古くからその磁性に興味を持たれてきた。特に、Pd をナノスケール化することで電子状態を変化させ強磁性を発現させようとする試みは、以前より理論・実験両方の観点から幅広く行われている。本節では Pd に関して、まずはバルクでの磁性の特徴を述べる。それを踏まえ、実際に強磁性の発現が確認された微粒子に関する研究結果から、Pd における表面付近の電子の特異性を述べる。そして、本研究で対象とする薄膜に対して現在までに行われた理論計算による予想から、Pd が電子の量子的な束縛効果により大きな自発磁化を持つ可能性があることを説明する。

2.2.1 バルク Pd の磁性

バルクでの Pd の磁性の特徴として、他の金属には見られない常磁性磁化率の大きさが挙げられる。前節に述べた Stoner の理論において、磁化率は式 (2.2) のように表される。このことから、大きな常磁性磁化率を持つ Pd について、そのフェルミエネルギー付近の状態密度が大きいことが予想される。実際、バルク Pd に関する理論計算から求められた状態密度図は図 2.2 のようになり、フェルミエネルギー付近に $4d$ バンドによる状態密度のピークが現れることが知られている [15]。このピーク形状は、 d 電子は局在性が s 電子や p 電子よりも強く、バンド幅が狭くなるために生じるものである。これに起因して、Pd では $D(\epsilon_F)$ が大きな電子構造を有すると考えられている。

この状態密度のピークは、フェルミエネルギーから少々ずれた位置にある。この急峻な状態密度の立ち上がりの途中にフェルミエネルギーが位置しているため、その近辺の状態密度が大きくなっている。そして、式 (2.1) の Stoner による強磁性発現の条件から、フェルミエネルギーが状態密度ピークの頂点へ少し近付けば強磁性を発現する可能性がある。

一般的に、金属における状態密度は格子定数の膨張に伴いシャープな形状へと変化する。よって、バルク Pd において格子定数の膨張に伴う $D(\epsilon_F)$ の増大が生じると、Pd 中に強磁性が生じることが期待できる。第一原理計算によれば、Pd の格子

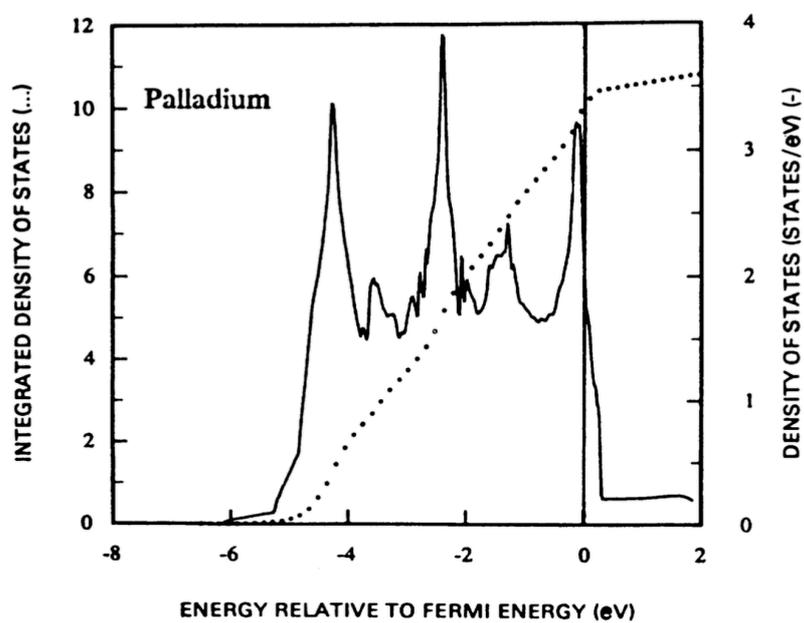


図 2.2: バルク Pd における状態密度図. Reprinted figure with permission from V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, Phys. Rev. B **39**, 471 (1989). Copyright (1989) by the American Physical Society.

定数がバルクの実験値と比較して4%程度膨張すると強磁性転移が生じることが予想されている [15, 16, 17]。このことから、バルク Pd の電子状態が強磁性に非常に近いものであることが理解される。

2.2.2 Pd 微粒子の磁性

前項において、Pd ではバルクでの電子状態を変化させることで、強磁性が発現する可能性があることを説明した。本項では、実験的に強磁性の発現が示された微粒子の Pd に関する研究を概観する。ただし、Pd における強磁性の発現現象の中で、メゾスコピック系における Pd 自身の電子状態の変化による強磁性の発現のみに注目するため、本項では吸着物質等の影響を無視できる、清浄表面を持つ Pd の磁性に関する結果に焦点を当てる。

清浄な表面を持つ Pd 微粒子の磁性に関する実験的な結果は、谷山, 篠原らにより得られた [5, 7]。ガス中蒸着法により作製された平均粒径 5 - 15 nm 程の Pd 微粒子を石英管に封じ、SQUID 磁力計により磁気測定を行った結果、強磁性の発現が明確に示された。作製された微粒子の形状は、図 2.3 に示すような Wulff 多面体が支配的であり、表面には (100) 面と (111) 面が存在する。磁化の粒径依存性は図 2.4(b) のようであり、磁化の大きさと体積との相関を考えるよりも、図 2.4(a) のように (100) 面の表面積に対して磁化をフィッティングする方が相関が明確になる。以上の解析から、清浄な表面を持つ Pd 微粒子では (100) 表面から 2 - 5 層のみが強磁性を発現することが示され、それらの原子の磁気モーメントの大きさが $0.75 \mu_B/\text{atom}$ 程度であることが分かった。このような面方位依存性は、配位数の違いから説明されている。(100) 面と (111) 面とを比べると、(111) 面の方が配位数が大きい。それにより、(111) では波動関数の重なりが大きくなることでバンドがブロードになり、その結果フェルミエネルギー付近の状態密度が小さくなるものと考えられる。薄膜における理論計算からも、面方位の違いが磁気モーメントの差として現れることが予想されている [18]。

このような清浄表面を持つ Pd 微粒子に関して、大場らにより XMCD による磁気測定が行われた [11]。XMCD とは元素選択性を有する磁気測定法であり、またスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの定量的な決定を行うことができる。測定の結果、Pd 自身が磁気モーメントを持つことが示され、スピン磁気モーメントに対

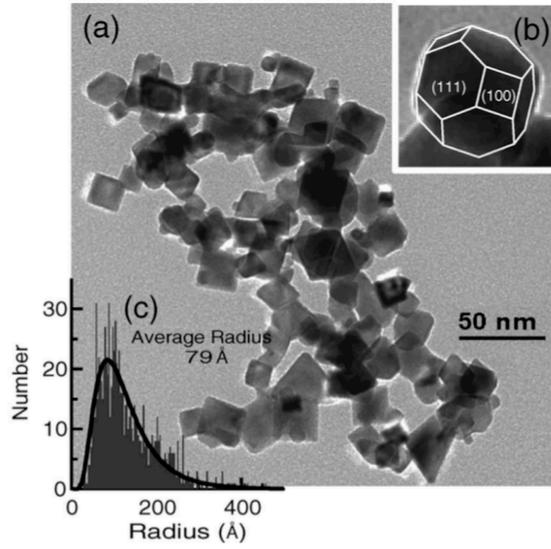


図 2.3: Pd 微粒子の TEM 像. Reprinted figure with permission from T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.

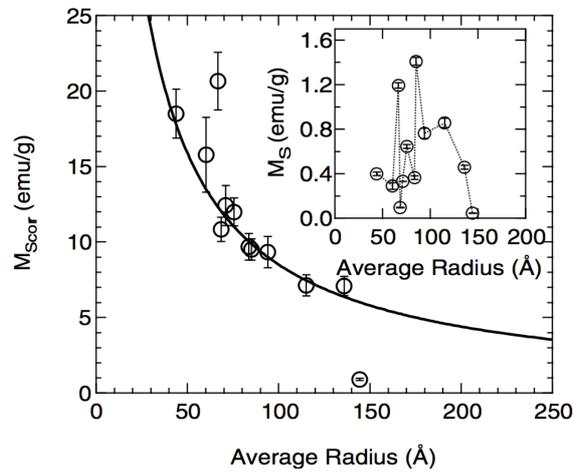


図 2.4: Pd 微粒子の磁化の粒径依存性. Reprinted figure with permission from T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.

する軌道磁気モーメントの割合として、 0.17 ± 0.10 という値が見積もられた。X線吸収スペクトル (XAS) の解析からこの磁気モーメントの起源として、 $4d$ バンドのエネルギーの上昇と共に高エネルギー側の $5s$ バンドが低エネルギー側にシフトすることで、 $4d$ バンドから $5s$ への電子の遷移が生じ、結果的に $4d$ バンドにおける非占有準位数が増大したことに起因することが示唆された。 $4d$ バンドにおける非占有準位数の増大は、フェルミエネルギー付近の状態密度を上昇させる。また、スピン磁気モーメントに対する軌道磁気モーメントの割合の 0.17 ± 0.10 という値は、典型的な強磁性体である Ni 等の $3d$ 遷移金属と同程度であり、磁性における軌道磁気モーメントの寄与は大きくない。これは、Pd において磁性を単純なスピンのみに起因するものとして考えることが可能であることを示唆する。以上のことから、Pd 微粒子の磁性は Stoner の理論によりよく説明されるものと考えられる。

ところで、清浄表面を持つ Pd 微粒子において、その (100) 面の表面付近の原子のみが大きな自発磁化を有するという実験結果をふまえて、 O_2 ガスを吸着させることにより Pd の表面の電子状態を変化させ、表面における磁性を変化させようとする試みがなされた。その結果、図 2.5 に示されるように、ガス吸着後も Pd 微粒子の強磁性磁化は完全には消失しなかった。これより、Pd 微粒子は表面に強い強磁性磁化を持つだけでなく、内部にもまた小さいながらも強磁性磁化を持つ可能性があると考えられた。

この内部の弱い強磁性磁化に関して、大場らにより偏極中性子線小角散乱法 (SANS) による検証が行われた [19]。大場らは、酸素を吸着させた Pd 微粒子について SANS により得られたプロファイルを、弱い磁化を持つコア領域と磁化をほぼ持たないシェル領域を持つ微粒子のモデルを用いてフィッティングを行った。その結果、平均粒径 27.4 nm 程度の Pd 微粒子について、磁化の分布からシェル領域の厚さが $4.8 \pm 4.1 \text{ nm}$ と見積もられ、コア領域とシェル領域それぞれの磁化の大きさはそれぞれ $0.012 \pm 0.003 \mu_B/\text{atom}$ 、 $0.003 \pm 0.007 \mu_B/\text{atom}$ と見積もられた。X線回折 (XRD) 測定におけるプロファイルの解析から、粒子内の不均一ひずみと磁化との間に相関があることがわかり、粒子内のひずみによる電子状態の変化が、Pd 微粒子のコア領域の磁性に本質的に関わることを示唆された [20, 21]。

Pd 微粒子における歪みと磁気モーメントの関係について、C マトリックス中の Pd 微粒子への重イオンの打ち込みにより議論がなされている [22]。C と Pd の同時ス

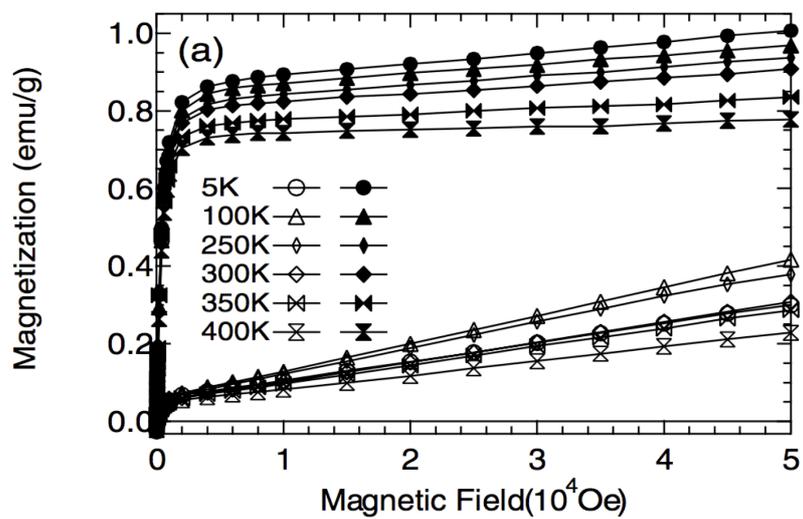


図 2.5: Pd 微粒子における磁化曲線. 塗りつぶされた点は清浄表面のものを示し, 塗りつぶされていないものは酸素吸着したものを示す. Reprinted figure with permission from T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.

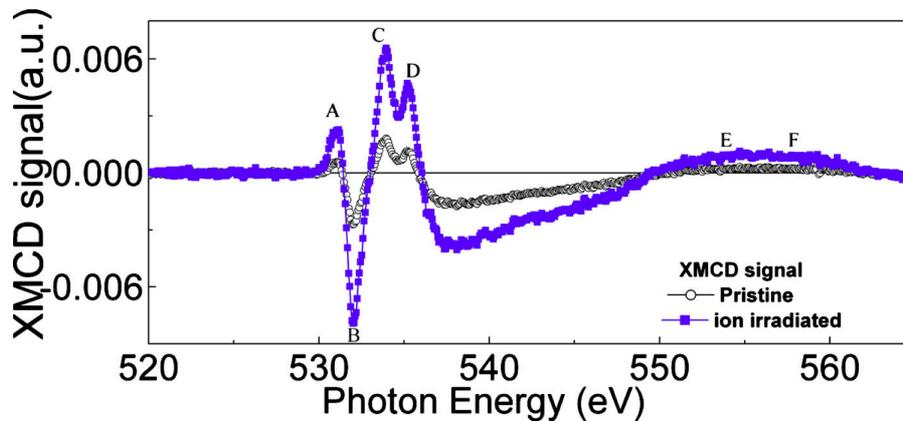


図 2.6: Cマトリックス中のPd微粒子における重イオン照射前後のXMCD. Reprinted from P. K. Kulriya, B. R. Mehta, D. K. Avasthi, D. C. Agarwal, P. Thakur, N. B. Brookes, A. K. Chawla, and R. Chandra, Appl. Phys. Lett. **96**, 053103 (2010)., with the permission of AIP Publishing.

パッタリングにより作製されたPd微粒子について、重イオンの照射を行うことによりPd微粒子中に格子欠陥が生じ、Pdの平均格子定数がバルク値と比較して3.07%増大することが示された。この結晶への欠陥の導入により、Pd微粒子の磁気モーメントが欠陥の導入前と比較して約20倍も増大することが観測された。この磁気モーメントの増大効果を検討するために結晶欠陥の導入前後のXMCD測定が行われ、欠陥の導入に伴うPdのd電子の状態の変化が磁性の増強を引き起こすことが示された(図2.6)。この結果はPd微粒子における強磁性の起源が格子歪みに起因することを裏付けるとともに、歪みの導入によりPd中に巨大な磁化を生み出すことが可能であることを示唆する。

2.2.3 Pd薄膜の磁性

前項において説明したPd微粒子の磁性では、(100)面表面付近の原子が大きな強磁性磁化を有するという大変興味深い振る舞いが見出されたものの、その強磁性の発現メカニズムはいまだ解明されていない。このような表面付近の磁性を議論するには、表面の原子や原子層の厚さを定量的に扱える系、すなわち薄膜のPdに関する

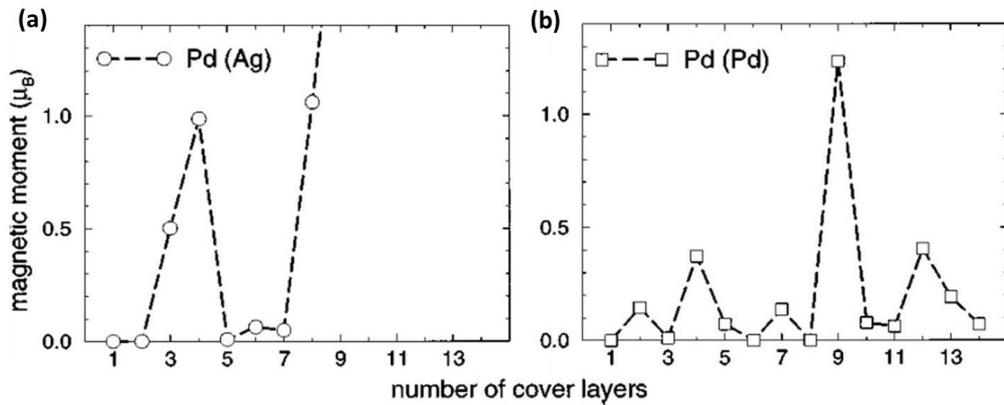


図 2.7: Ag(100) 上の Pd 薄膜の磁性. Pd の格子間隔として Ag の格子定数を用いたもの (a) および Pd の格子定数を用いたもの (b) を示す. Reprinted figure with permission from A. M. N. Niklasson, S. Mirbt, H. L. Skriver, and B. Johansson, Phys. Rev. B **56**, 3276 (1997). Copyright (1997) by the American Physical Society.

る知見が重要になると考えられる。そのため本項において、現在までに研究されてきた Pd 薄膜の磁性について概観したい。

Pd 薄膜に関して、系の対称性が高いことから多くの理論計算が行われている [23]。それらの理論計算からは共通して、Pd 薄膜では層数に依存して磁性が変化するという予想が得られた。まず、Blügel らによる計算の結果によると、Ag(100) 基板上の Pd 薄膜は、1 原子層薄膜では非磁性であるが、2 原子層薄膜になると強磁性が発現する [24, 25]。そして、2 原子層薄膜における局所状態密度 (LDOS) は、表面第一層において表面第二層よりも大きくなることが予想された。また、Ag(100) 基板上の Pd について、格子間隔の値として Ag の値を用いて行われた Mirbt・Niklasson らによる計算においては、図 2.7(a) に示すように、3、4 原子層、また 6 原子層以上の薄膜において、磁気モーメントが発現することが予想された [8, 26]。また、格子間隔としてバルク Pd の値を用いて行われた計算結果については、図 2.7(b) に示すように、磁気モーメントが膜厚によって振動することが予想された。

同様に、このような磁気モーメントの膜厚に依存した振動は、図 2.8(a) に示される Hong らによるフリースタンディングな Pd(100) 薄膜に関する計算からも予想されている [9]。そして、図 2.8(b) に示されるように、9 原子層薄膜における LDOS、

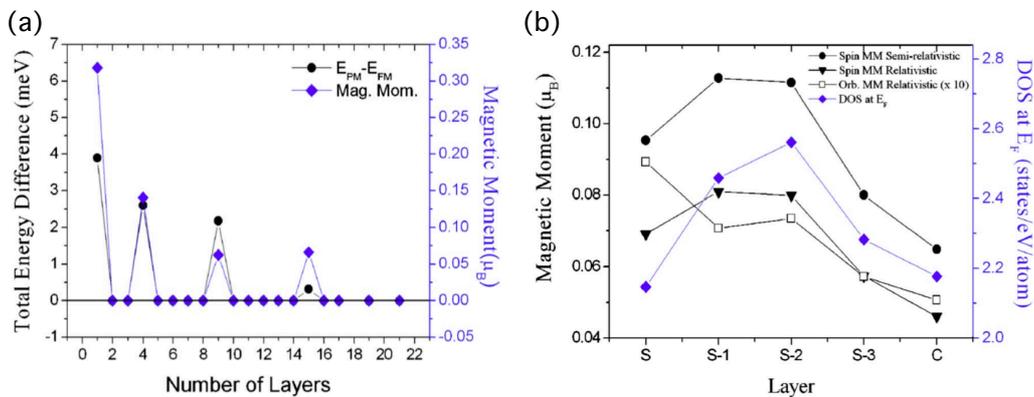


図 2.8: (a) フリースタンディング Pd(100) における磁気モーメントの膜厚依存性. (b) 9 原子層のフリースタンディング Pd(100) における磁気モーメントのレイヤー依存性. Reprinted figure with permission from S. C. Hong, J. I. Lee, and R. Wu, Phys. Rev. B **75**, 172402 (2007). Copyright (2008) by the American Physical Society.

スピン磁気モーメントの変化、軌道磁気モーメントの変化の傾向から、表面における対称性の低下に起因する軌道磁気モーメントの大きさがスピン磁気モーメントの大きさの 10 % 程度であることが分かった。これより、薄膜における強磁性発現の起源は、表面における対称性の減少に伴うものではなく、膜厚に依存して変化する量子井戸状態による状態密度の変化であると考察されている [27, 28]。

また、単純な表面効果が Pd の磁性の起源ではないことを裏付けるものとして、倉橋らによるバルク Pd(100) 面のスピン偏極率測定が挙げられる [29]。その結果からは、バルク Pd 表面のスピン偏極率は Fe の 1/100 程度と小さいことが示されている。

上述のように、薄膜化による強磁性の発現は、表面効果などに起因するものではなくメゾスコピック系における量子的な閉じ込め効果による電子状態の変調に起因するものであると考えられる。また、理論的に予想されている磁性の振動現象は、試料に外的要因を加えることで磁性スイッチングを実現できる可能性を示唆することから、工学的な応用の観点からも重要である [10, 30]。以前より Pd 薄膜における実験は行われているものの、単結晶 Pd 超薄膜の作製が困難であることから、現在まで理論計算を検証するような実験結果は得られていない [31, 32, 33]。そのため Pd の磁性において、量子閉じ込めの効果が本質的に重要であると断言できていない。

2.3 量子井戸状態

前節において、Pdに発現する強磁性の起源が単純な表面効果ではなく、ナノサイズ化に伴う電子の束縛効果に起因する可能性があることを説明した。ここで、ナノサイズ化した金属における量子閉じ込め効果の影響を電子論の観点から最も議論しやすい系が、金属超薄膜中に生じる量子井戸状態である。その理由は、金属超薄膜では電子の閉じ込め状態を k_z の一方向のみであるとモデル化することが可能であり、非常に単純な一次元モデルにおいてその閉じ込め状態が記述され得るためである [27, 28, 34, 35, 36]。また、近年の角度分解光電子分光の技術の発展から金属超薄膜のバンド分散を実験的に観測することが比較的容易になったため、量子井戸状態に起因して生じる電子状態をバンド計算との比較から議論することが可能となったことも一つの要因である [37]。これらの理由から、角度分解光電子分光の測定技術が発展し始めた 2000 年前後より金属超薄膜中の量子井戸状態の電子論的理解が急速に進んでいる [38]。以下に、金属における量子井戸状態の物理モデルとしてこれまでの研究から正当性が確認されている位相シフト量子化則 (位相蓄積モデル) を紹介し、量子井戸状態が金属の物理特性に与える影響とその起源について概観する。

2.3.1 金属超薄膜における量子井戸状態の物理モデル

金属中の自由電子は、フェルミ波長に相当する程度の非常に狭い領域に閉じ込められた際、その領域内で電子の運動が束縛されることに起因して、離散化した電子状態を取るようになる。ここで、基板上に一様に堆積された金属超薄膜中の電子の運動について考える。金属超薄膜中の面内方向では、電子の運動は束縛されない。よって、超薄膜中の電子状態は、 k_x および k_y が二次元ブリルアンゾーン内で定義されることから、連続的である。一方、面直方向では、薄膜の表面および界面が電子に対するエネルギー障壁として振る舞い、電子の運動が束縛される。この束縛された電子の状態 k_z について、一次元の箱の中に閉じ込められた自由電子としてモデル化し、離散化した電子状態を以下のように記述することができる；

$$2k_z d + (\varphi_s + \varphi_i) = 2\pi j, \quad (2.3)$$

ここで、 k_z は離散化した電子の波数、 d は金属超薄膜の膜厚 (すなわち一次元の箱の長さ)、 φ_s および φ_i はそれぞれ表面と界面における電子の散乱位相シフトの大きさ、 j は量子数を表す。このモデルは、電子が表面および界面において反射する際に電子の散乱に起因した波数の変調が生じ、また反射した電子が戻ってきた際に位相が 2π の整数倍になることを仮定している。この超薄膜中に閉じ込められた電子、すなわち量子井戸状態の物理モデルは、位相蓄積モデルや位相シフト量子化則と呼ばれている [28, 38]。

位相蓄積モデルによると、量子井戸状態にある電子は、その波数を膜厚に対して周期的に変化させる。これは、量子井戸に由来するバンドのエネルギーが膜厚に依存して周期的に変調されることを意味する。金属の物理特性は主にフェルミエネルギー近傍のバンドにより決定されるため、量子井戸準位がフェルミレベルに一致する周期を議論することは重要である。量子井戸準位がフェルミエネルギーに一致することは、量子井戸状態にある電子の波数 k_z がフェルミ波数 k_F を有するということであり、よってその周期 p は、

$$p = \pi/k_F \quad (2.4)$$

となる [28, 34]。位相蓄積モデルを用いた量子井戸状態の解析では、薄膜の膜厚を変化させることで量子井戸バンドの変化を調べる。よって変化を観測するためのサンプリング周期の最小単位は薄膜における 1 原子層である。これより、 k_F がブリルアンゾーン k_{BZ} を単位として 0.5 以上の値を持つ場合、サンプリング定理が満たされないことにより、量子井戸バンドの膜厚に依存した変化の観測にエイリアシングが生じることになる [36, 39, 40]。よって、式 (2.4) は $k_F/k_{BZ} > 0.5$ の時、

$$p = \pi/(k_{BZ} - k_F) \quad (2.5)$$

となる。これまでに行われた分光測定および第一原理計算はこれらの理論を支持している。また、量子井戸準位がフェルミエネルギーに到達する周期 p の算出に用いられる k_F は、バルクバンドを二次元ブリルアンゾーンに投影することにより得られたフェルミ面より決定されることが知られている。

2.3.2 量子井戸状態による磁性の変調

量子井戸状態に起因して、金属超薄膜のフェルミエネルギー付近に膜厚に対して振動的にバンドが形成される。このバンドは金属超薄膜の物理特性を変調することが知られており、電気伝導特性 [41]、超伝導転移温度 [42]、磁気特性が量子井戸状態に由来して変化することが観測されている。ここでは特に、量子井戸状態に由来した金属の磁気特性の変化について記す。

量子井戸状態による磁性の変調の観測例として、大きく分けると磁気異方性の変化を観測したものと、磁性そのものの変化を観測したものの二種類が存在する。磁気異方性の変調が観測されている系として、 $3d$ 遷移金属中の d 電子量子井戸状態が関与するものが挙げられる。金属基板上における Fe および Co 超薄膜の磁気光学効果の測定から、それらの結晶磁気異方性が膜厚に対して振動的に変化することが観測されている。これらの振動周期が、Fe の h_5 バンドの電子および Co の $sp-d$ 混成バンドに由来するフェルミ波数より見積もられた値と非常に良い一致を示すことから、 d 電子による量子井戸状態が磁気異方性を変調していることが予想された [43, 44, 45, 46]。その起源は、近年行われたスピン分解光電子分光測定および XMCD 測定から、金属中の軌道磁気モーメントの大きさが閉じ込め状態にある d 電子の軌道の形を反映して膜厚に対し振動することにあることが示された (図 2.9)[47]。

また、強磁性を示す $3d$ 遷移金属薄膜上に量子井戸を形成する別の金属を堆積した多層膜構造においても、量子井戸状態に起因して下地層の磁気異方性を変調することが示されている。例えば、Fe および Co 薄膜上における Cu の sp 電子の量子井戸状態および、Co 薄膜上における Pd の d 電子量子井戸状態が、それぞれ下地の $3d$ 遷移金属の磁気異方性を変調することが実験的に観測されている [27, 28, 48, 49, 50, 51]。この磁気異方性の起源として、第一原理計算に基づくバンド分散の議論から、量子井戸層に由来した量子井戸バンドが強磁性層のバンドと混成し、その混成バンドが量子井戸層の膜厚に対して周期的に強磁性層のバンドと共鳴状態を形成するというモデルが提案されている [50, 52, 53]。これらの結果は、量子井戸状態が量子井戸層のみでなく、その界面の電子状態を変調して多層膜構造の特性を変化することを示すものであり、量子井戸状態を用いることで様々な系における電子状態のデザインが可能であることが示唆される。

ここまで、強磁性体である $3d$ 遷移金属の磁気異方性が量子井戸状態により変調さ

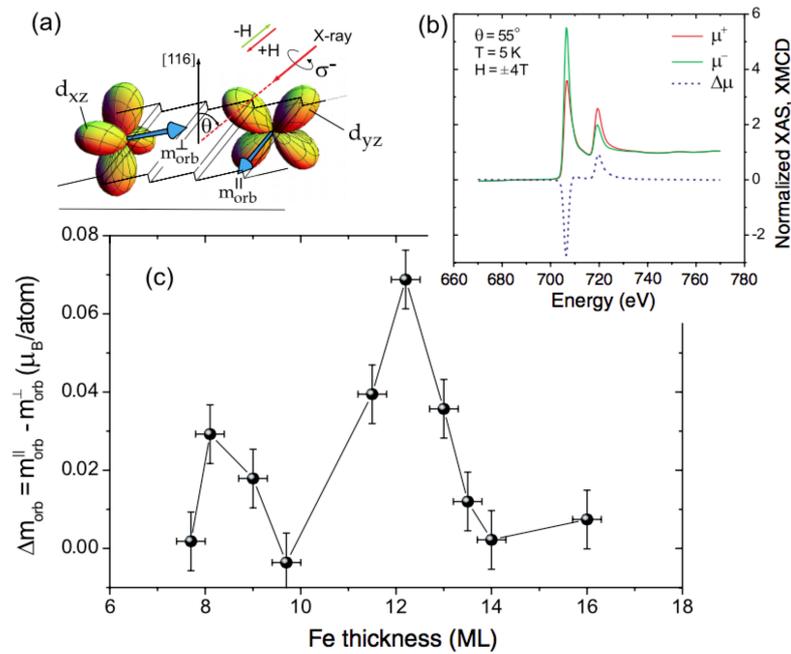


図 2.9: Ag 基板の上に堆積した Fe 薄膜における XMCD. (a) 試料に対する X 線入射方向と量子井戸状態にある電子軌道の磁気モーメントの方向. (b) Ag 基板の上に堆積した Fe 薄膜における XAS および XMCD スペクトル. (c) Ag 基板の上に堆積した Fe 薄膜における軌道磁気モーメントの膜厚依存性. Reprinted figure with permission from M. Dabrowski, T. R. F. Peixoto, M. Pazgan, A. Winkelmann, M. Cinal, T. Nakagawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, F. Bisio, U. Bauer, F. Yildiz, M. Przybylski, and J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **113**, 067203 (2014). Copyright (2014) by the American Physical Society.

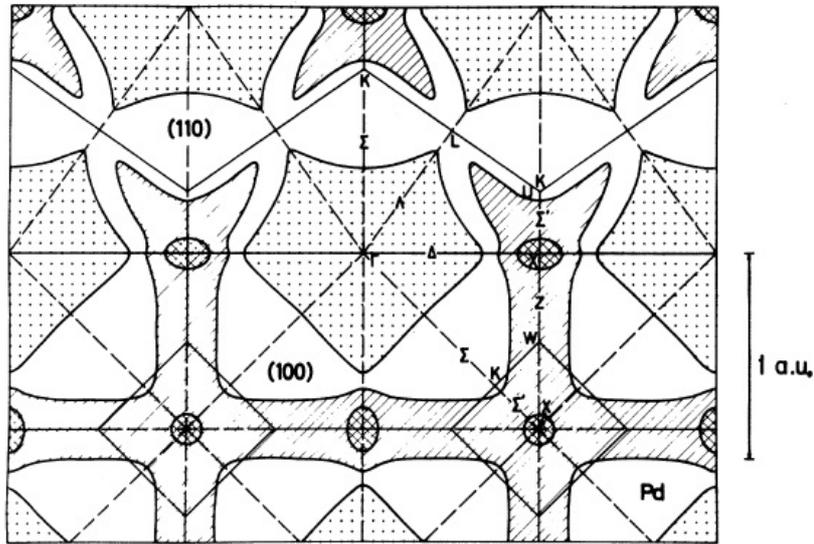


図 2.10: バルク Pd のフェルミ面. Reprinted figure with permission from O. K. Andersen, Phys. Rev. B **2**, 883 (1970). Copyright (1970) by the American Physical Society.

れることを記した。一方で、バルクでは非磁性を示す $4d$ 遷移金属である Pd では、 (100) 配向した超薄膜において量子井戸状態に由来した強磁性が発現することが理論計算より示されている [8, 9, 26]。Stoner criterion の観点では、金属においてフェルミエネルギーの状態密度 $D(\epsilon_F)$ が増大すれば強磁性が発現する。前述の通り、Pd はバルク状態でも $D(\epsilon_F)$ が比較的大きい材料であるため、量子井戸バンドがフェルミエネルギーに一致した際に、系の $D(\epsilon_F)$ が増大することで強磁性が発現することが期待される。バルク Pd における二次元のフェルミ面は理論計算から図 2.10 のようになると予想されており [54]、 $\langle 100 \rangle$ 方向に h_5 バンドに起因したフラットな形状のフェルミ面が存在する。そのため、図 2.11 に示すとおり、 (100) 配向した Pd 超薄膜では $d_{xz, yz}$ の電子に起因した量子井戸バンドが形成され [55]、それが膜厚に対して 5-6 原子層周期でフェルミエネルギーに達し強磁性が発現するものと予想されている。

これらの量子井戸状態による磁気特性の変調の応用として、外場により量子井戸状態を変調することで原理に基づいて磁気特性の変化を誘導することが提案されて

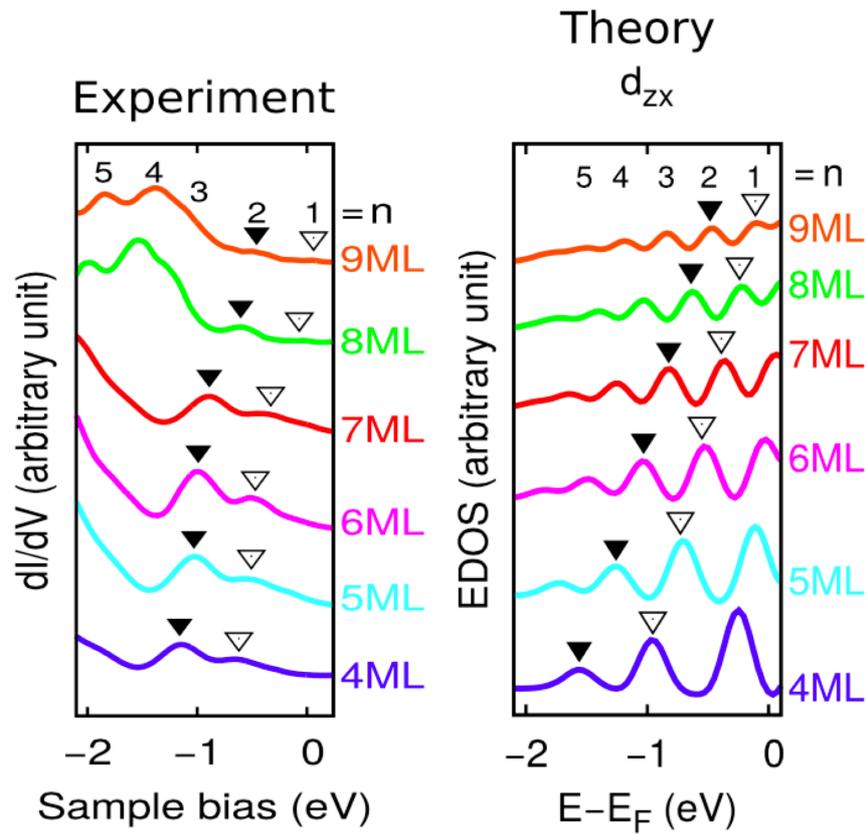


図 2.11: (a) 操作トンネル顕微分光より測定された Pd(100) 超薄膜の量子井戸状態. (b) 第一原理計算より求められた、Cu(100) 基板上的 Pd(100) の d 電子量子井戸状態. Reprinted figure with permission from S. K. Saha, S. Manna, M. Przybylski, V. S. Stepanyuk, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **90**, 081404(R) (2014). Copyright (2014) by the American Physical Society.

いる。例えば、第一原理計算から、Pd(100) 超薄膜において電場を印加することでフェルミエネルギーと量子井戸バンドの位置関係を制御して、外場による磁性スイッチングが実現できることが示されている [10]。このことから、量子井戸状態に起因して物性に変調が生じるならば、外場による物性制御が可能であることが示唆され、量子井戸状態を利用した新奇な電界効果デバイスの開発が可能になることが期待される。また、強磁性金属やそれに接合する金属における量子井戸状態では、超薄膜内部に閉じ込められる電子がスピン偏極しており、このスピン偏極した閉じ込め電子を利用することで、トンネル磁気抵抗効果を増大させることが可能であると報告されている [56]。このように、強磁性金属における量子井戸状態を適切に用いることにより、材料の物理特性のチューニングやデバイス特性の制御が可能となるものと期待され、金属量子井戸状態の研究は物理的興味に加え、応用面の観点からも非常に興味深いものである。

2.3.3 量子閉じ込め効果が結晶構造に与える影響

量子閉じ込め効果に起因した電子状態の変化は、磁性などの電子物性以外に、材料の構造にも影響を与えることが知られている。たとえば、Ag、Pb および In などの金属において、それらを Si、GaAs などの半導体基板上にエピタキシャル成長させると、ラフネスの小さいフラットな表面が膜厚に対し周期的に形成されることが知られている [57, 58, 59, 60, 61, 62]。Zhang による密度汎関数法を用いた考察より、エネルギーギャップを有する基板上の超薄膜中における量子閉じ込め、電荷漏れ等の効果の重ね合わせにより系の全エネルギーが膜厚に対して変化し、それが結晶成長に影響することが示唆された [63]。これはナノ構造中に生じた特異的な電子状態が引き起こす結晶成長という意味で、electronic growth と呼ばれ、現在では高品質な超薄膜を形成させるための新たな結晶成長手法として根付いている。

1990 年代以前には、半導体基板上の貴金属は一般的に島状に成長するために高品質な超薄膜の形成が難しいとされており、二次元金属中の量子閉じ込め効果の研究は広く行われてはいなかった。しかしながら、量子閉じ込め効果を利用することにより高品質な薄膜を形成することが可能であることが知られるようになり、結晶成長の際の実験的な工夫によりこの島状成長が生じてしまう問題は徐々に解決されるようになった。この発見が引き金となり、金属超薄膜中の量子閉じ込め効果の研究

は勢力的に行われるようになった。しかしながら、この electronic growth は理論的に解明されていない部分も多く、2017年現在、いまだ量子閉じ込め効果が結晶成長に与える影響の厳密な物理解釈に関して議論がなされている [64]。

第3章 Pd(100)超薄膜に膜厚に依存して発現する強磁性

3.1 はじめに

第2章において、Pdに発現する強磁性に関して、実験と理論計算の両面から系統的な研究が行われていることを記した。Pd微粒子の実験では、微粒子中に強磁性が発現することが実験的に示され、その(100)表面にNiを凌駕する大きさの自発磁化が存在することが示唆されている。加えて電子構造計算から、Pd(100)のフェルミレベルを電場で制御することで、非磁性 - 強磁性間のスイッチングが可能であることが予想されている。よって、Pdにナノスケール下で発現する強磁性の起源が解明されることで、外場による磁気秩序制御が原理に基づき実現され得る。これは、ナノスケール化を用いることで金属材料の電子状態のデザインを行い、材料中の磁気状態を自在に操ることができる汎用的手法の確立を期待させる。

これまでに、第一原理計算よりPd(100)中に量子井戸状態に起因して強磁性が発現することが示されている。しかしながら、これまでPd(100)量子井戸誘起強磁性は実験的に実証されていない。その理由として、量子井戸状態を発現させるほどの高品質なPd(100)超薄膜の作製法が確立されていないことが挙げられる。一般的にPdは非常に表面張力の強い金属であり、半導体や酸化物基板上に製膜した際には島状に成長する。加えて、PdはCuなどの金属基板上にlayer by layerでエピタキシャルに成長することが知られているものの、一般的にこのような金属上ではPd/基板界面においてintermixingが生じ、量子井戸の特性が劣化することが予想される。

本章では、原子層単位で平坦な酸化物基板上に高品質なPd(100)超薄膜を成長させる手法を確立し、それよりPd(100)超薄膜中の量子井戸誘起強磁性を観測したことを記す。XMCD測定より、SrTiO₃上にエピタキシャル成長したPd(100)薄膜にPd固有の強磁性が発現していることを確認した。磁化測定よりPd(100)超薄膜の磁

気モーメントの膜厚依存性を調べたところ、強磁性が膜厚に対して振動的に生じ、この振動周期が第一原理計算と完全に一致することを見出した。これは、強磁性が量子井戸状態に起因する $D(\epsilon_F)$ の上昇により発現していることを示し、Stoner 理論に基づき系統的にナノスケール金属における磁性の変調が行われたことを示す。

3.2 研究方法

3.2.1 実験方法

Pd(100) 超薄膜の作製

量子井戸状態の特性は一般的に表面の汚染に非常に敏感である。よって、量子井戸誘起強磁性の発現を観測するためには、薄膜の表面を清浄に保った状態で実験を行う必要がある。本研究では超高真空中で Pd の蒸着を行い、それを石英管中に真空封止し、その状態で磁気測定を行なった。蒸着装置として、図 3.1 の分子線エビタキシー (MBE) 装置を用いた。この装置は、試料導入用のロードロックチャンバーと成膜用のメインチャンバーを備え、粗引き用のロータリーポンプおよびターボ分子ポンプを組み合わせることにより、それぞれを独立に真空中に排気することができる。真空度は、ロードロックチャンバーが 1×10^{-7} Torr 以下、またメインチャンバーが 1×10^{-9} Torr 以下に保たれている。尚、ロードロックチャンバー下部には試料封入用に石英管の取り付けが可能なフランジが設置されており、それにより、試料を一度も大気に曝すことなく真空封止することが可能である。

Pd の蒸着には Tectra 社製の EB ガンを用いた。EB ガンには PG (熱分解性黒鉛) 製の Crucible を設置し、その中に硫酸によりエッチングを行った Pd 蒸着源 (フルウチ化学、99.99 %) と細く切った W ワイヤーを導入した。Crucible の周りは W ワイヤーで作製されたフィラメントで囲まれており、電子衝撃加熱により Crucible を熱し、Pd の分子線ビームを発生させた。ここで、蒸着源に W を混入する理由は、Pd の表面張力の強さにある。Pd 単体では融解時に C との間で濡れが生じにくく、Crucible が高温になった際に蒸着源が Crucible から飛散する。しかしながら、融解した Pd と固体の W の間では濡れが生じ易く、W ワイヤーを蒸着源に混入させることで、Crucible から Pd が飛散することを防ぐことが可能である [65]。以上のような工

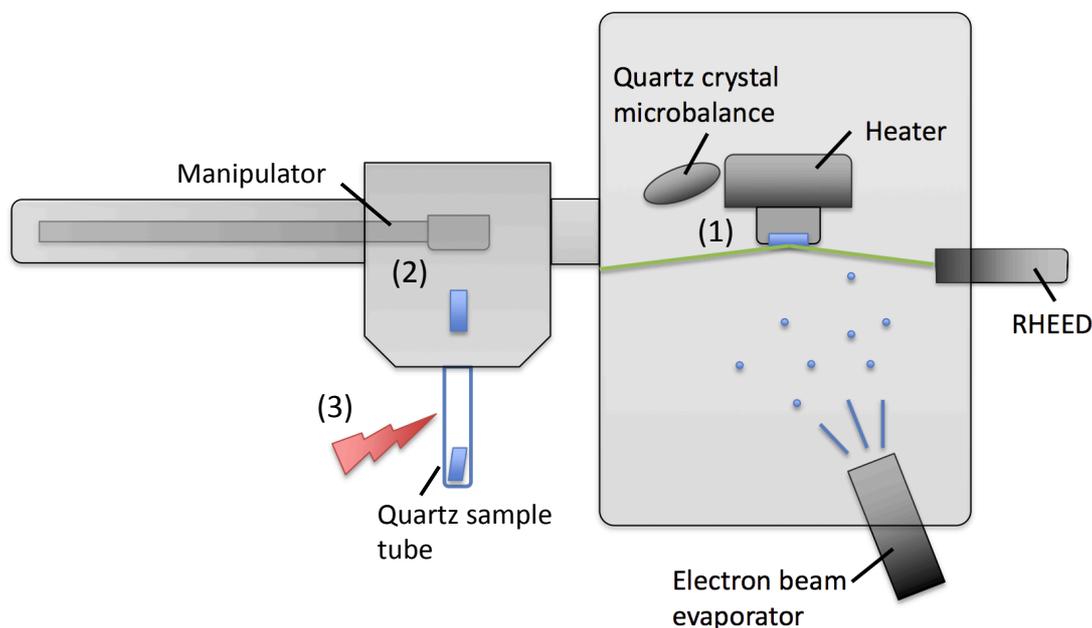


図 3.1: MBE 装置.

夫を行うことで、Pd を $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着レートで安定に蒸着することができた。今回、エピタキシー成長を行うにあたり、チャンバー内には $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度まで加熱可能な基板ヒーターを設置した。このヒーターにより熱せられる基板の温度は試料ホルダー付近に設置された熱電対により確認するため、測定される温度と実際の基板の温度との間には差が生じる。よって以下に示す基板の温度は、すべて熱電対により測定した基板付近の温度である。また、薄膜の成長度合いを蒸着中に観測するにあたり、反射高速電子線回折 (RHEED) 装置とそれを描画するための蛍光スクリーンを設置し、さらに、蒸着中の総膜厚を測定できるように水晶振動子膜厚モニターを設置した。

ここで薄膜の作製方法に関して、本研究で用いた三段階成長法について説明する。金属における薄膜成長は、蒸発源より飛来した物質が基板に吸着し、拡散・凝集を経て安定状態に落ち着く過程を繰り返すことで進行する。成長の初期段階では、基板温度が十分に高い場合、基板テラス上のステップ端に蒸着物がトラップされるか、あるいはテラス上に金属が凝集することで、膜成長のための核 (種結晶) が形成される。その後蒸着を続けると、蒸着物が核の周りに安定構造を取るように吸着し、核

が面内方向に広がることで平坦な膜へと成長する [66]。そして、その膜上において同様の膜成長が繰り返されることで、薄膜のエピタキシャルな成長が行われる。このことから、金属における薄膜成長のパラメーターとして重要になる要素は、

- 蒸着物質の飛来するレート (一連の過程に費やせる時間に関わる)
- 基板の温度 (拡散過程に関わる)
- 蒸着物 - 基板間および蒸着物 - 蒸着物間に生じる界面エネルギー (薄膜の安定構造を決定する)
- 膜の表面エネルギー (薄膜の安定構造を決定する)

であることが定性的に理解され、これらのパラメーターが適切に設定されることで、質の良い薄膜が作製されると考えられる [67]。

実際にパラメーターを決定するにあたり、前に挙げた要素を考慮すれば、蒸着レートを低く、基板の温度を高くすることでエピタキシャル成長が生じることが予想される。これは、蒸着物が基板上でより拡散することで、より安定な状態を取りやすくなるためである。しかしながら、酸化物基板上の Pd のような表面張力の強い物質の組み合わせにおいては必ずしもこのようにはならない。蒸着物が基板に吸着するよりも蒸着物同士で吸着する方が安定な場合は、基板上に粒状に蓄積した蒸着物が拡散過程で凝縮した後に連続膜にはならず、そのまま島状に成長してしまう (Island growth と呼ばれる)。

この問題を解決したのが、Wagner らによって提案された三段階成長法である [68]。これは、従来の薄膜成長が核成長を経て、それが広がることで平坦になりエピタキシャル成長することに注目したものである。まず基板温度を高くし、基板上にある程度の大きさまで金属の Island を形成する。その後、金属の拡散が少なくなるように基板温度を下げた上で蒸着を行うことで平坦な膜を堆積し、最後にアニールを行うことで結晶を整えるという手法で膜成長を行なう (図 3.2)。すなわち、三段階成長法は従来の金属のエピタキシャル成長の過程を独立に、蒸着条件を変化させることで人工的に実現する手法である。これにより、従来は成長における基板の影響が少なくなる 100 nm 以上の厚い膜でなければ平坦に作製することのできなかった Pd 薄膜が、基板の影響が効くような膜厚 10 nm 程度の領域においても平坦に作製される

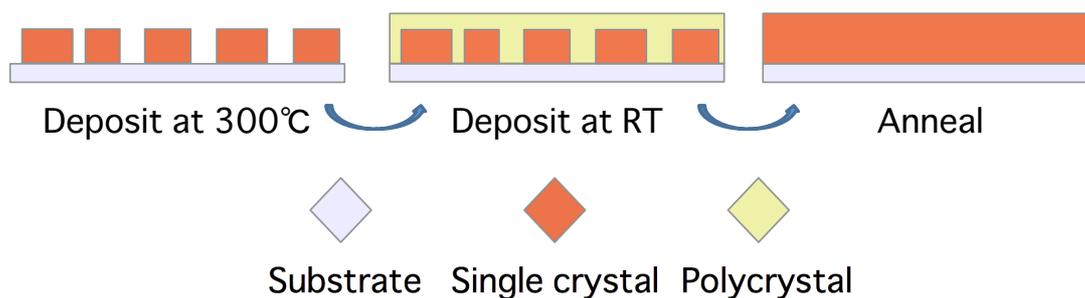


図 3.2: 三段階成長法の概念図.

ようになった。本研究では、三段階成長法において条件出しを厳密に行なうことで、数 nm 程度の膜厚の Pd エピタキシャル薄膜の作製を可能とした。

成膜に用いた基板は、株式会社信光社の SrTiO₃(100) 基板 (ST-AS-10S) であり、バッファードフッ酸により表面がエッチングされたものを使用した [69]。SrTiO₃ 基板を選択した理由として、Pd との格子ミスマッチが室温で 0.4 % と非常に小さく、高温でも結晶格子が安定していることが挙げられる。また、バッファードフッ酸によるエッチングは、基板の表面を整え、SrTiO₃ 表面に Ti-O 終端のステップ-テラス構造が形成されること、および基板表面の不純物が洗浄されることで基板を含めた薄膜全体の測定の際に強磁性不純物の影響が生じなくなることから採用した。以上より、Pd と格子定数が近く不純物の影響のない SrTiO₃ 基板は、本研究において理想的な基板であると言える。

この SrTiO₃ 基板をエタノールとアセトンを用いて各 10 分間超音波洗浄を行った後に MBE 内に導入した。その後、メインチャンバー内で基板の温度を 300 °C に保ち、2 時間ガス出しを行った。それと同時にロードロックチャンバーに試料封入に用いる硝酸とフッ酸の混酸によりエッチングされた石英管を取り付け、チャンバーを 150 °C で 24 時間ベーキングし、またバーナーを用いた石英管のガス出しを行った。

ガス出しを行った基板に、三段階成長法により Pd を蒸着した。Island を作る第一段階では基板温度 300 °C、蒸着レート 0.1 Å/sec で、目標とする総膜厚の 20 % を蒸着した。その後、平坦な層を作製するための第二段階では基板温度を室温 (約 30 °C) まで低下し、蒸着レート 0.1 Å/sec で残りの 80 % を蒸着した。そして、結晶性を整える第三段階では RHEED 像を確認しながら徐々に基板の温度を上げ、最終的

に 250 - 300 °C 程度でアニールを行った [図 3.1(1)]。最後にこの薄膜を準備室に移動し [図 3.1(2)]、それを石英管内に落とし、バーナーにより真空に封じた [図 3.1(3)]。

作製した試料の膜質の評価として、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面モルフォロジーの観察、低速電子線回折 (LEED) による配向性の評価、X 線反射率法 (XRR) による膜厚の評価を行った。

前述の通り、Pd は表面張力が強いために、このような手法を用いなければ単結晶超薄膜を作製することが出来ない。実際、このような手法を用いても、膜厚 15 原子層未満の Pd(100) 超薄膜を SrTiO₃ 上に堆積させることは困難であった。そのため、本実験では膜厚 2.9 nm 以上の Pd(100)/SrTiO₃ に関して磁性の評価を行った。

磁性の評価方法

Pd(100) 超薄膜の磁気特性を調べるために、本研究では超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁力計による磁化測定および、放射光による XMCD 測定を行った。

作製した Pd(100) 超薄膜の磁化の膜厚依存性を調べるにあたり、試料全体の磁化を測定する必要がある。このような磁化測定に、本研究ではカンタムデザイン社の SQUID 磁力計 (MPMS-XL) を用いた。測定を行うにあたり、真空封入を行った試料には基板と石英管試料チューブによる反磁性のバックグラウンドが大きく生じるが、それぞれ個体差があるため、それらを別個に測定して取り除くことは実験上困難である。よって、本研究では磁化曲線を求める際、測定データにおける比較的高磁場側のデータを用いてその線形成分を求め、全体の磁化データから差し引くことにより、非線形成分、すなわち強磁性の成分のみを求めることとした。

SQUID 磁力計による磁化測定実験では、試料の磁化の大きさを高感度に実験室内で簡便に測定することが可能であるものの、基板および試料の周囲の環境を含めたサンプルスペース全体の磁化が測定されるために、不純物のシグナルまでも観測される。今回は Pd 中に生じた強磁性が不純物に由来しないことを示す必要があるため、Pd 固有の磁気シグナルを観測する手法を併用する必要がある。そこで、広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) のビームライン BL-14[70] にて元素選択的な磁気測定の手法である XMCD 測定を実施した。

Pd の $M_{2,3}$ 吸収端の XMCD を観測するために、入射光として 500 - 600 eV の放射光を用いた。Pd の XMCD 測定では L 吸収端を用いた方が感度的には有利であるも

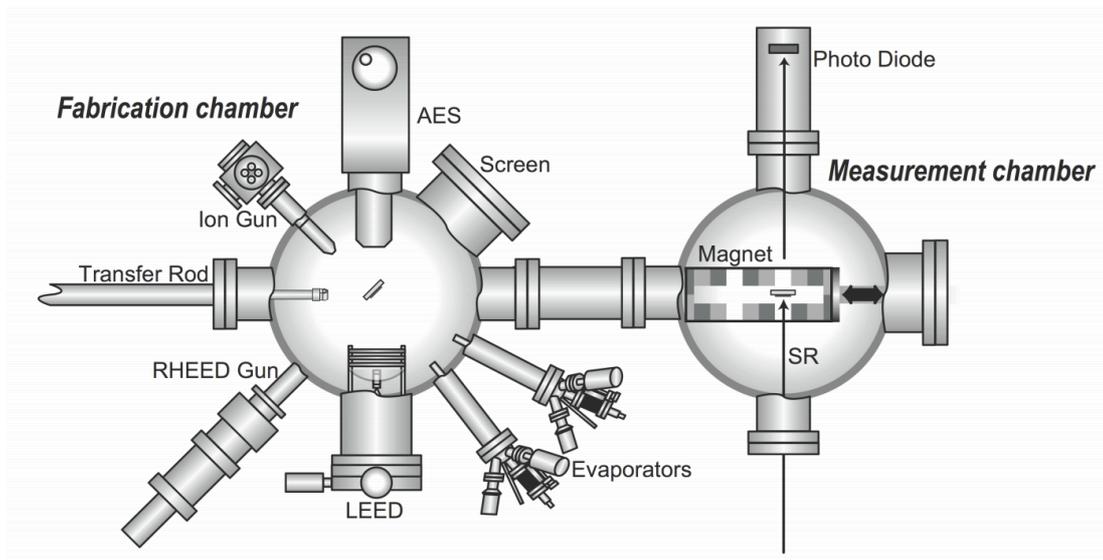


図 3.3: HiSOR BL14 のチャンバー. Reprinted from M. Sawada, T. Ueno, T. Tagashira, H. Namatame, and M. Taniguchi, AIP Conference Proceedings **1234**, 939 (2010)., with the permission of AIP Publishing.

この [71]、2017 年現在、国内の共同利用放射光施設では Pd の L 吸収端における円偏光を使用できる施設が存在しないために、 M 吸収端を用いた実験を行った。ヘリシティの切り換えは、外部磁場を反転させることにより行い、磁場反転は図 3.3 に示すように 1.3 T の永久磁石を直線導入器により抜き差しすることで実現した。今回、厚さ 0.5 mm の基板に薄膜が堆積されているため、測定には全電子収量法を用いた。また、測定はすべて室温で行った。

3.2.2 第一原理計算

Pd(100) 超薄膜に発現する強磁性を電子論の観点から議論するために、フリースタンディング Pd(100) スラブにおける第一原理計算を実施した。計算の条件は以下のとおりである。

- PHASE/0 プログラムによる第一原理計算 [72]
- Perdew・Wang より発案されたスピン偏極局所密度近似 (LDA) を使用 [73]

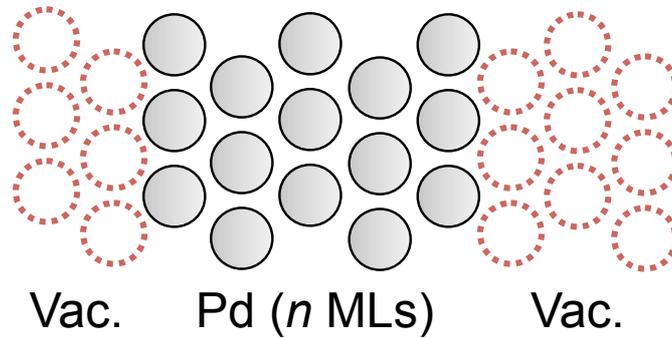


図 3.4: フリースタンディング Pd(100) スラブ.

- Projector-Augmented Wave(PAW) 法を使用 [74]
- カットオフエネルギー: 36 Rydberg
- k 点メッシュ: $56 \times 56 \times 1$

スラブ計算を行う前にバルク fcc Pd について計算を実施し、平衡格子定数として 3.84 \AA を得た。この格子定数を用い、図 3.4 のような計 5 層の真空層に挟まれたフリースタンディング Pd(100) スラブを作成した。Pd(100) スラブの磁性の評価は、過去の研究 [10] より正当性が確認されているスピンを固定するモードを用い、常磁性 Pd(100) と強磁性 Pd(100) の全エネルギーの差を算出することで行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 膜質の評価

図 3.5(a) に、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板の AFM 像を示す。未蒸着の SrTiO_3 基板に表面の凹凸が原子層単位であることを示すステップ-テラス構造が観察される。テラス幅は $100 - 300 \text{ nm}$ 程度であり、量子井戸状態が形成されるには十分広い面積の平坦な表面が存在すると考えられる。また、図 3.5(b) に、図 3.5(a) の基板の上に三段階成長法により Pd を 3.5 nm 堆積させた試料の AFM 像を示す。Pd 蒸着後にもステップ-

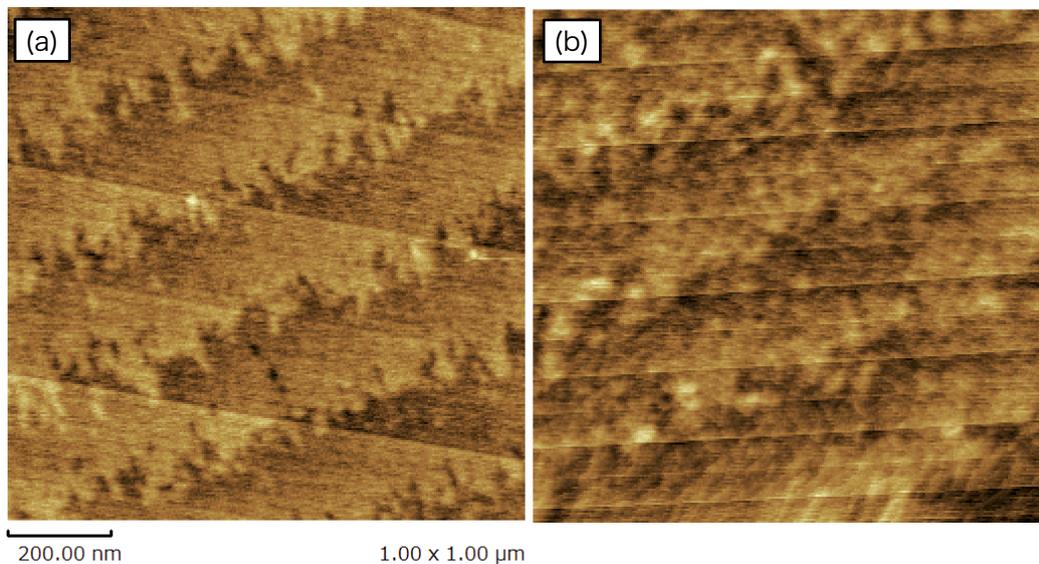


図 3.5: SrTiO₃(a) と Pd/SrTiO₃(b) の AFM 像.

テラス構造が見られることから、Pd が三段階成長法により SrTiO₃ 上に原子層単位で平坦に堆積されていることが分かる。

図 3.6(a) はガス出し後の SrTiO₃ の RHEED 像であり、明瞭なスポットおよびストリークラインが観測されている。これは SrTiO₃ 基板が原子層単位で平坦であることを示している。図 3.6(b), (c), (d) に、三段階成長法の各ステップにおける RHEED 像を示す。図 3.6(b) は基板温度 300 °C にて Pd を蒸着した際の RHEED 像であり、ストリーク様のスポットが観測されている。これは島状の平坦かつ結晶性の高い Pd が基板上に成長していることを示している。また、図 3.6(c) は基板温度を室温まで低下して第一段階の蒸着層の上に更に Pd を蒸着した際の RHEED 像であり、図 3.6(b) と比較してスポットが増えていることが分かる。これは結晶性の高い Pd の核のまわりに結晶性の低い Pd が堆積されたことに起因して生じる (100) 配向面以外の Pd によるスポットであると予想される。そして、その試料を約 230 °C まで 10 分程度かけて加熱した後の RHEED 像が図 3.6(d) であり、ストリークパターンが観測されている。これは、アニールにより第二段階の試料の結晶性が高まり、且つ表面の平坦性が原子層単位にまで整ったことを示している。

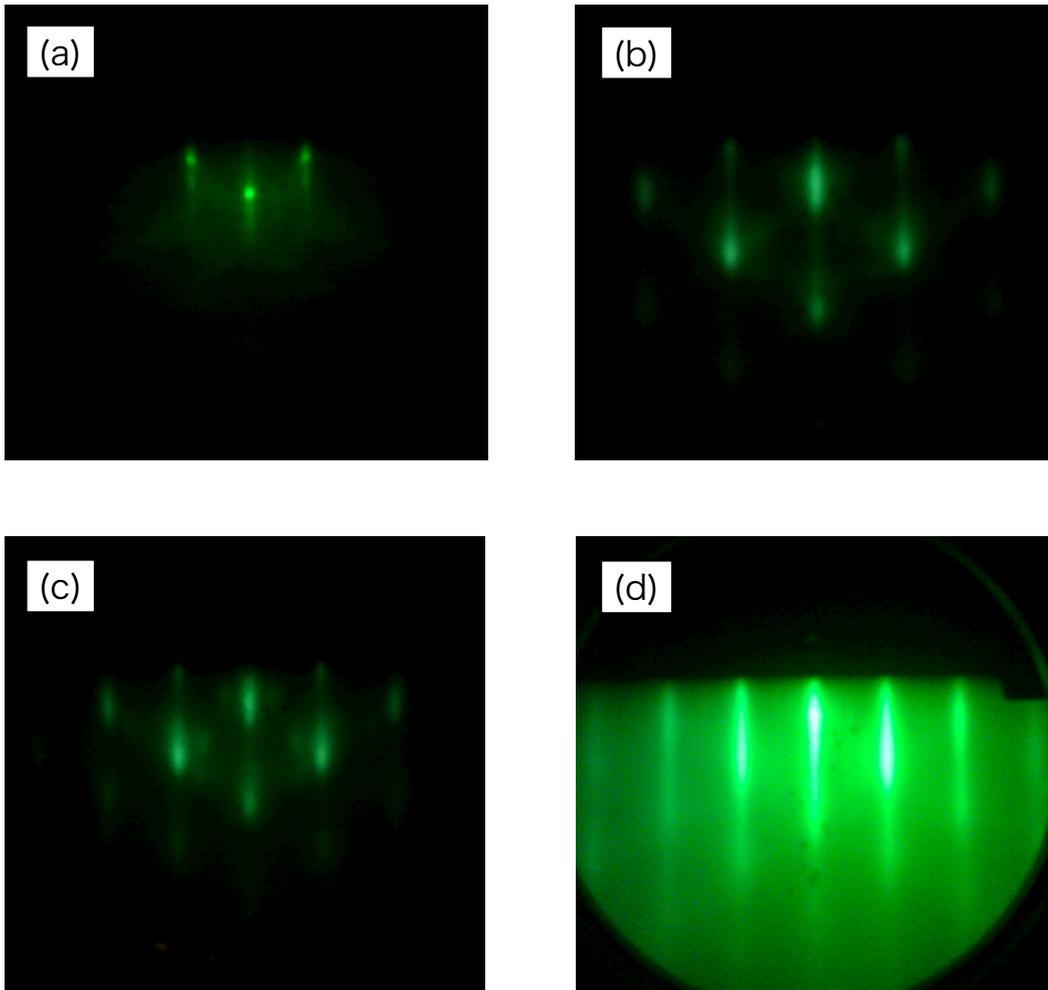


図 3.6: SrTiO_3 と Pd/SrTiO_3 の RHEED 像 (15 keV にて撮影). (a) ガス出し後の SrTiO_3 の RHEED 像 (b) 第一段階蒸着後の Pd/SrTiO_3 の RHEED 像 (c) 第二段階蒸着後の Pd/SrTiO_3 の RHEED 像 (d) アニール後の Pd/SrTiO_3 の RHEED 像

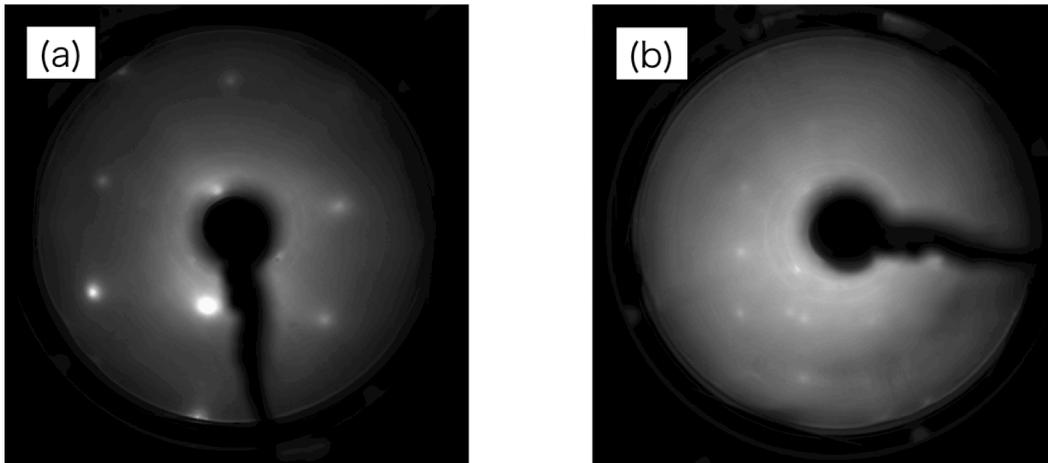


図 3.7: (a) Pd(4.2 nm)/SrTiO₃ の in-situ LEED 像 (100 eV にて撮影). (b) 大気吸着後の Pd/SrTiO₃ の ex-situ LEED 像.

図 3.7(a) に、SrTiO₃ 上に作製した Pd 薄膜の in-situ LEED 像を示す¹。LEED 像には明瞭な fcc (100) の $p(1 \times 1)$ の 4 回対称周期構造が観測され、今回作製した試料が (100) 配向した Pd 超薄膜であることが分かった。加えて、図 3.7(b) に 1 時間程度大気に曝した後の Pd 薄膜試料の LEED 像を示す。大気曝露後の試料では LEED スポットが暗くなっていることが分かるが、これは吸着物質の影響によるものであると考えられる。また、 $p(1 \times 1)$ あるいは $p(1 \times 2)$, $p(2 \times 1)$ スポットが見られることから、1 時間程度の大気曝露では表面の構造が大きく崩れることはなく、吸着ガスが試料表面に超構造を作るにとどまるものと考えられる。

3.3.2 磁気特性の評価

図 3.8 に、SQUID 磁力計により測定された石英管に真空封入された Pd(100) 超薄膜の磁化の外部磁場依存性を示す。図 3.8(a) は試料全体の磁化データであり、Pd に加えて SrTiO₃ と石英管の磁化がともに観測されている。Pd 蒸着を行っていないブランク試料を用いてバックグラウンドを行ったところ、SrTiO₃ と石英の磁化には非

¹LEED 観察は HiSOR BL-14 に併設された準備槽チャンバーにおいて、in-situ で行われた。上述の試料作製方法と同様の条件で、SrTiO₃ 基板の上に Pd を堆積させた。基板の加熱に電子衝撃加熱を用いた。蒸着には Omicron 社の EFM を用いたが、上述の Tectra 社の Crucible をマウントできるようにし、磁気測定と同じ条件で試料が作成できるように工夫した。

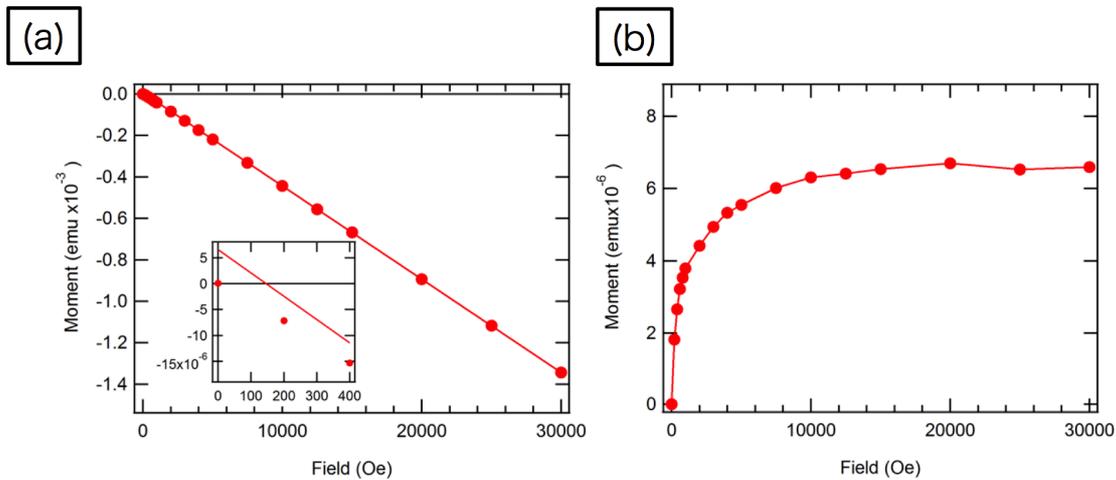


図 3.8: 試料全体の磁化測定データ (a) と線形成分を差し引いた結果 (b).

線形成分が存在しなかった。そこで、石英管中の Pd/SrTiO₃ 試料において、全体の磁化データより非線形成分を差し引くことで Pd の自発磁化を観測できるものと考え、データの解析を行った。測定において、高磁場側 (15000 Oe 以上) では全体の磁化が磁場に対して直線的に変化すると仮定し、その直線を低磁場まで外挿した結果を図 3.8(a) に挿入図として示す。その結果、 $H = 0$ において有限な磁化切片が見られ、全体の磁化には非線形成分、すなわち自発磁化が存在することが分かる。試料全体の磁化からこの近似直線から得られた線形成分を差し引いた結果を図 3.8(b) に示す。図から明確な自発磁化の立ち上がりが存在していることが分かった。これは、Pd(100) 超薄膜に自発磁化が存在し、Pd が常磁性状態ではないことを示唆する。

このような測定・解析を 300 K にて様々な膜厚の Pd(100) 超薄膜に関して行った結果を図 3.9 に示す。膜厚 10 nm の試料では自発磁化の立ち上がりは観測されず、それよりも薄い超薄膜 (5.55 nm 以下) において自発磁化の立ち上がりが存在していることが分かった。また、その自発磁化の大きさは膜厚により異なることが観測された。図中に、石英管から Pd(100)/SrTiO₃ を取り出し、1 日程度大気に曝露した際の磁化の変化を示す。大気曝露に伴い、飽和磁化の 10 % 程度の減少が観測されたが、自発磁化が消失することにはなかった。これは薄膜表面にガスが吸着したことにより膜の磁性が変化したためであると考えられる。加えて、図中の膜厚 3.4 nm の試料に関してヒステリシス測定を行った結果を図 3.10 に示す。ヒステリシス曲線には残留

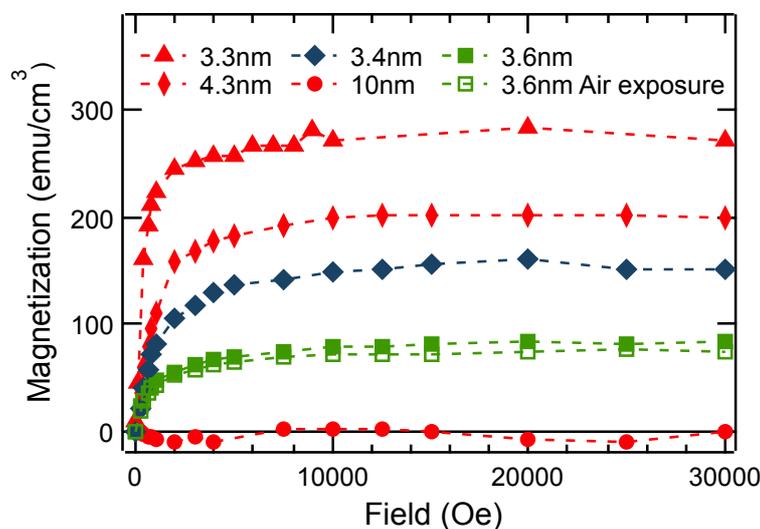


図 3.9: 様々な膜厚の Pd(100) 超薄膜における磁化測定の結果.

磁化と 200 Oe 程度の保磁力が観測され、Pd(100) 超薄膜が強磁性を発現していることが示された。

前節にも記したように、SQUID 磁力計による測定は、その原理上試料全体の磁化を測定するために、不純物の混入に非常に敏感である。そこで、XAS・XMCD 測定を行い、Pd(100) 超薄膜に発現する強磁性が本質的なものか否かを評価した。

図 3.11 に SrTiO₃ と、石英管から取り出してから 1 時間程度大気曝露した 3.4 nm Pd(100)/SrTiO₃ の XAS を示す。図から分かるように、Pd/SrTiO₃ には SrTiO₃ のシグナルの上に Pd のシグナルが重なる形で現れており、~532 eV と ~561 eV に Pd M₃, M₂ 吸収端のピークがそれぞれ観測されている。加えて、その近辺には O の K 吸収端のピークが観測されている。この O のピークは、試料を大気に曝露した際に表面に吸着した酸素、あるいは基板に存在する酸素のピークが観測されたものであると考えられる。また、Pd の各ピークの近辺にはサテライトピークが存在することが予想されるものの、図からはその存在を確認することができない。今回の実験は全電子収量法で行われているために、基板と蒸着膜のシグナルの分離を行うことができない。そのため、実験結果から Pd のホワイトラインを差し引くことが難しく、今回の実験結果より XAS および XMCD の詳細な解析を行うことが困難であった。

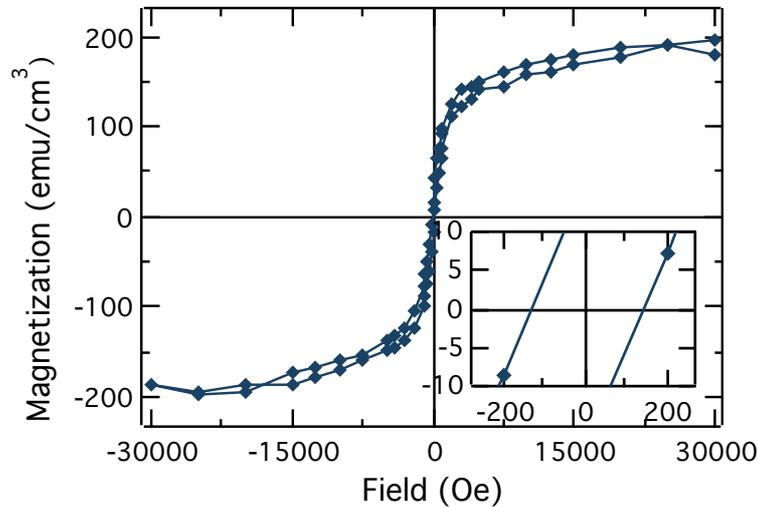


図 3.10: 3.4 nm Pd(100) におけるヒステリシス曲線.

この問題は、今後、輝度が高く、且つ 3 keV 程度の硬 X 線を利用し、透過法を用いた XAS・XMCD を行うことで解決することが可能であると考えられる。

図 3.11(b) に 1 時間程度大気曝露した 3.4 nm Pd(100)/SrTiO₃ の XMCD スペクトルを示す。図から分かるように、Pd M_3 吸収端において、明確な XMCD 信号が観測されている。しかしながら、Pd M_2 吸収端には明確な XMCD 信号は観測されておらず、一般的な 3d 遷移金属において観測される XMCD スペクトルの傾向とは異なる振る舞いが得られた。強磁性を発現している Pd 微粒子における M 吸収端 XMCD の実験では、これと同様の傾向の XMCD スペクトルが観測されている (図 2.6)[11, 22]。加えて、図 3.11(c) に SrTiO₃ の XMCD スペクトルを示す。図から、SrTiO₃ の XMCD 信号は Pd(100)/SrTiO₃ の XMCD 測定を行った範囲では常にほぼ 0 を示していることが分かる。これは、SrTiO₃ には今回の測定エネルギーの範囲には強磁性成分を持った元素が存在しないことを示しており、図 3.11(b) の XMCD 信号が蒸着層である Pd 由来のものであると判断される。以上のことから、今回の実験で観測された Pd(100)/SrTiO₃ の XMCD スペクトルは Pd が強磁性を発現していることを示すものである。

図 3.11(a) と (b) の比較から、Pd/SrTiO₃ の XMCD 強度が XAS と比較して $\sim 5/100$ 程度の大きさであることがわかる。SQUID 磁力計による磁化測定より、XMCD 測

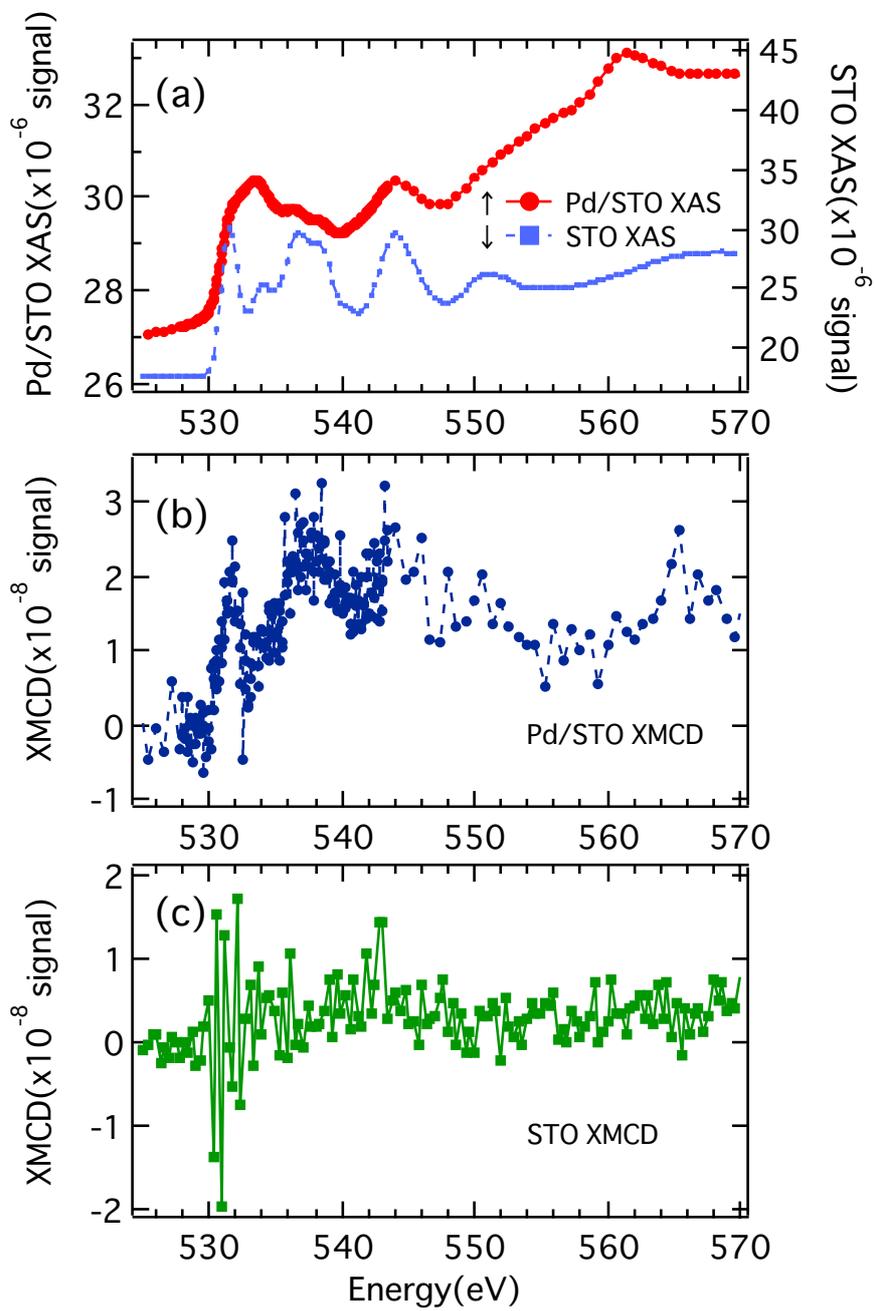


図 3.11: (a) 3.4 nm Pd(100) および SrTiO₃ における XAS スペクトル. (b) 3.4 nm Pd(100) 超薄膜の XMCD スペクトル. (c) SrTiO₃ 基板の XMCD スペクトル.

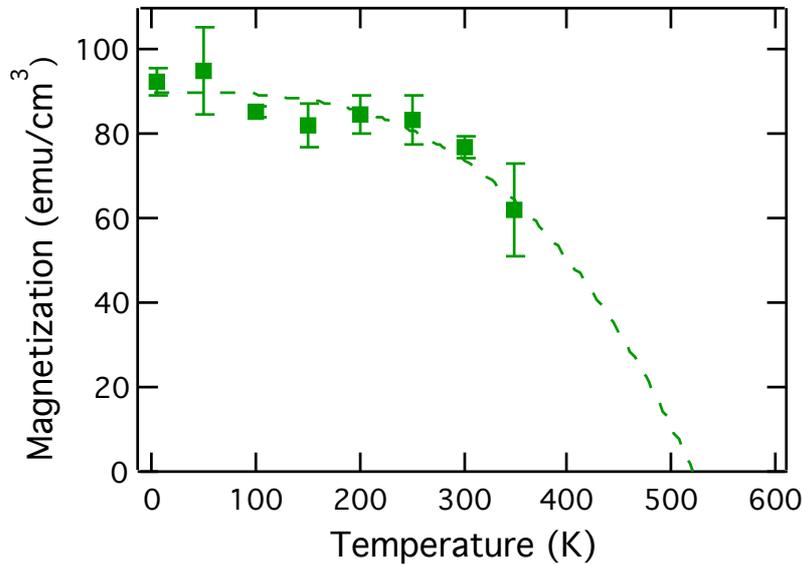


図 3.12: 3.6 nm Pd(100) の飽和磁化の温度依存性測定結果.

定に用いられた試料の磁気モーメントの大きさが $0.27 \mu_B/\text{atom}$ と得られている。バルク Pd の d ホール数が 8.2 程度であることを考えると [75]、今回の試料において観測された XMCD 強度は磁気測定の結果から予想されるものより非常に小さいことが分かる。ただ、前述の通り XAS のホワイトラインが評価されないために厳密な議論を行うことが出来ないこと、および大気曝露に伴い Pd の磁化が減少していることを踏まえれば、今回得られた低い XMCD の強度は説明され得るものと考えられる。

図 3.12 に、石英管に封入された状態の 3.6 nm Pd(100)/SrTiO₃ 試料の飽和磁化の温度依存性を示す。温度依存性のプロットは自発磁化の温度依存性の関数 $M_s(T)$ に関するブロッホ関数

$$M_s(T) = M_s(0)(1 - BT^\alpha) \quad (3.1)$$

によりフィッティングされている。図から、測定結果を低温側に外挿すると、0 K では 300 K の時の値と比べて約 20 % 磁化が上昇することが予想される。また、高温側に外挿することで、Pd(100) 超薄膜のキュリー温度が 500 K を超えるものと予想される。これは、Pd(100) 超薄膜に発現する強磁性が室温以上でも十分安定に存在することを示す結果である。

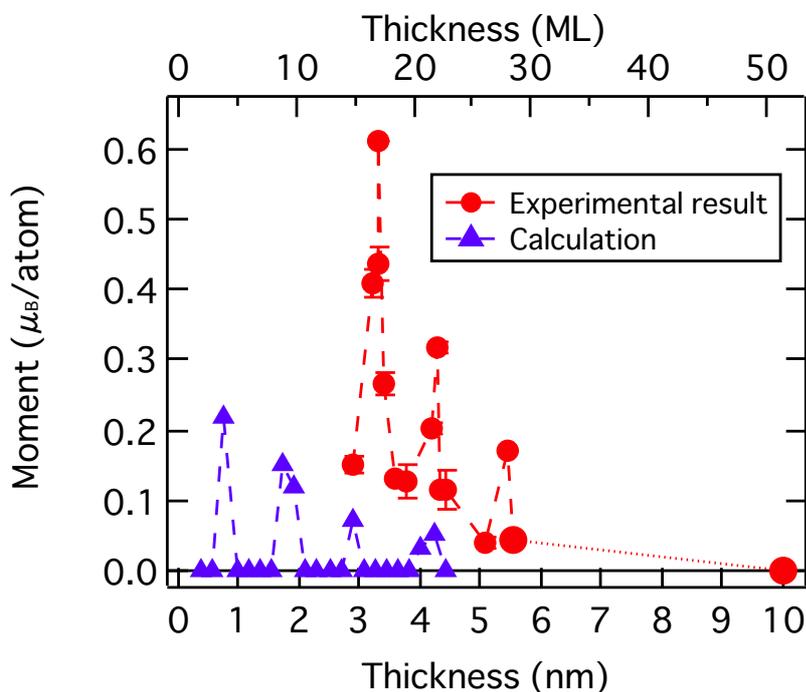


図 3.13: Pd(100) における磁気モーメントの膜厚依存性.

3.3.3 Pd(100) に生じた量子井戸誘起強磁性に関する考察

図 3.9 に示した結果から見積もられた Pd(100) 超薄膜の 300 K での Pd 1 原子あたりの磁気モーメントを、膜厚に対してプロットした (図 3.13)。図中に、第一原理計算より得られた磁気モーメントが青線で示されている。図にて、SrTiO₃ 上の Pd(100) 超薄膜の磁気モーメントが膜厚に依存して振動している。磁気モーメントの振幅は 0.04 - 0.61 μ_B/atom であり、前小節に示したように低温では 300 K での磁化と比較して 20 % 程度磁化が上昇することを考慮すれば、測定の範囲において Pd(100) 超薄膜は Ni をも凌駕するほどの強い強磁性を発現していることが分かる。また、その振動周期は膜厚約 1 nm の周期で生じており、(100) 配向 fcc Pd のバルクでの格子定数を仮定すれば、振動周期は Pd 5 - 6 原子層に対応し、理論計算から得られている振動周期とほぼ一致する。

ここで、Stoner criterion (式 2.1) の観点から Pd(100) 超薄膜に発現する強磁性に関して考察を行う。過去に報告されている Pd における交換積分 I の値は、0.41 eV [9]

または 0.34 eV[13] である。それを踏まえると、Pd が Stoner 条件を満たし強磁性を発現させるためには、フェルミエネルギー付近の状態密度 $D(\epsilon_F)$ が $2.45 \text{ eV}^{-1}\text{atom}^{-1}$ または $2.9 \text{ eV}^{-1}\text{atom}^{-1}$ 以上の値を持つ必要がある。バルクでの Pd の $D(\epsilon_F)$ は $2.30 \text{ eV}^{-1}\text{atom}^{-1}$ と報告されており、その値は式 (2.1) の不等式を満たさないと考えられる。よって、Pd がナノスケール下において強磁性を発現するという事は、低次元化に伴い Pd の $D(\epsilon_F)$ の値が増加することを意味すると考えられる。電子構造計算によれば、強磁性を発現している 4 原子層の (100) 配向 Pd は、そのセンターレイヤーにおいて $2.62 \text{ eV}^{-1}\text{atom}^{-1}$ 、全レイヤーで平均して $2.7 \text{ eV}^{-1}\text{atom}^{-1}$ の $D(\epsilon_F)$ を有すると見積もられており、それらの値は式 (2.1) を満たすと考えられる [10]。加えて、今回行った第一原理計算によれば、(100) 配向 Pd は 9 および 10 原子層、15 原子層、また 21 および 22 原子層においても $D(\epsilon_F)$ が増大することで強磁性を発現している。よって、今回の実験においても、 ~ 17 原子層、 ~ 22 原子層、 ~ 28 原子層の Pd(100) 超薄膜において Stoner 条件を満たすような $D(\epsilon_F)$ の増大が生じ、強磁性が発現したものと考えられる。

Pd(100) 超薄膜における強磁性発現機構は、バルク Pd の電子構造を用いて以下のように説明できる。Pd において h_5 バンドはフェルミエネルギーにおける状態密度 $D(\epsilon_F)$ を構成する主要な要素であり、Pd のフェルミ面はその d バンドにより構成される。そのフェルミ面はジャングルジムのような構造をしており、二次元に投影された場合 $\langle 100 \rangle$ 方向にフェルミ波数 $k_F = 0.83$ (ここで、 $2\pi/a$ を単位としており、 a は Pd の格子定数である) のフラットな形状のフェルミ面を有する (図 2.10) [54]。Pd(100) 超薄膜において、面直方向、すなわち $[001]$ 方向の波数 k_z が離散化し量子井戸状態が形成されるならば、 k_z は、 N を層数、 $\varphi_{s,i}$ を表面および界面で生じる位相シフトの補正項、 j を量子数として、位相シフト量子化則を用いて

$$2\pi k_z N + (\varphi_s + \varphi_i) = 2\pi j, \quad (3.2)$$

と表現することが出来る。ここで、 $\Phi = -(\varphi_s + \varphi_i)/2\pi$ とすれば、ブリルアンゾーン $k_{BZ} = 2\pi/a$ を単位として

$$k_z = (j + \Phi)/N \quad (3.3)$$

と表される。これより、量子井戸状態が ϵ_F を横切る、すなわち k_z が k_F と等しくなる際の N の周期は、 h_5 バンドのフェルミ面の位置を考慮して式 (2.5) より、Pd 5.97

原子層であると求められる [9, 28]。この周期は Φ に依存せず、Pd の $D(\epsilon_F)$ が周期的にある膜厚において上昇し、強磁性を発現するようになることが説明される。この量子井戸状態に基づいて求められた強磁性を発現する膜厚周期が、第一原理計算と今回の実験で一致することから、今回得られた Pd(100) 超薄膜における強磁性の振動現象の起源は量子井戸状態にあると考えられる。

さらに、この量子井戸状態を用いたモデルは、実験と計算における強磁性が発現する膜厚の違いを説明することができる。今回の実験において、 ~ 17 原子層の Pd(100) が強磁性を発現しているが、計算では ~ 15 原子層の Pd(100) が強磁性を発現すると予想されており、強磁性が発現する膜厚に差が生じている。ここで考慮すべき点は、実験では Pd(100) 超薄膜を堆積する基板として SrTiO₃ が用いられているのに対し、計算ではフリースタンディングな Pd(100) を仮定していることである。そのために、実験と計算では界面における位相シフト Φ が異なっている可能性が考えられる。式 (3.3) によれば、 Φ の変化は k_z の変化を引き起こすために、量子井戸状態が ϵ_F と交わる膜厚 N がシフトすると予想される。最近の報告では、SrVO₃ に生じる量子井戸状態に関して、SrVO₃ が SrTiO₃ 基板と真空に挟まれている場合と表界面ともに SrTiO₃ に挟まれている場合とでは、位相シフトの値が異なるという結果が角度分解光電子分光測定から得られている [76]。その報告では、SrTiO₃ 界面の存在は真空界面と比較して ϵ_F における位相シフトを増加させ、その増加分が 0.5π 程度であることが見積もられている。そこで、Pd(100) において $N = 15$ の場合と $N = 17$ の場合とで、位相シフトの差異 $\Delta\Phi$ がどの程度になるのかを比較すると、各 N における量子数の差異 $\Delta j = 0, 1$ において、それぞれ $\Delta\Phi = 0.34, -0.66$ と求まった。つまり、各 Δj に対して $\varphi_i - \varphi_s = -0.68\pi, 1.32\pi$ であり、これらの値は SVO の系での値と同じオーダーであることが分かった。角度分解光電子分光測定を行わないことには量子井戸状態における表界面の位相シフトを実験的に評価することは出来ないが、今回の計算との比較により Pd(100)/SrTiO₃ の系における位相シフトのオーダーを見積もることが出来た。これより、系に生じる位相シフトのずれは十分に量子井戸状態により発現する強磁性のピーク膜厚を変調することがわかった。これは、量子井戸状態により発現している強磁性を基板の状態を変化させることで制御できる可能性を示唆するものであり、外場による磁性変調技術に新たな視点を与えるものと考えられる。例えば、SrTiO₃ に Nb をドーピングすることにより半導体化させ、

外部から基板に電圧を印加することでPd/SrTiO₃界面に形成されるショットキー障壁 [77] の高さを制御して、堆積されたPdの磁性を変化することが可能であると考えられる。

図 3.9 において、実験から得られた磁気モーメントの大きさと比較して、第一原理計算より予想された磁気モーメントの値が小さく見積もられている。今回の計算では擬ポテンシャルを用いているものの、過去に行われたLDAにおける全電子計算の磁気モーメントの値 [9] をほぼ再現している。よって、この実験と計算の差異はポテンシャルの簡略化によるものではないと考えられる。Stoner理論の観点では、磁気秩序の安定性に関わる要素は交換積分とフェルミエネルギー付近の状態密度の積 $ID(\epsilon_F)$ である。 I は電子間の相関の効果に起因するものであり、よって磁性の安定性の議論を行なうためには電子系の多体効果の寄与を考慮する必要があることが考えられる。しかしながら、密度汎関数理論において多体効果を厳密な形で取り込むことは不可能であるため、今回の計算および過去の全電子計算 [9] ではLDAによる近似計算を行っている。この近似に起因して、磁気モーメントの大きさに関して計算が実験結果を再現しなかった可能性が考えられる。角度分解光電子分光測定はバンド分散を実験的に調べることを可能とし、計算との比較から電子相関の効果が実験的に明らかになる。それより、強磁性Pd(100)超薄膜において実験的に求められた電子相関の値をLDA + U法により第一原理計算に取り入れることで、実験と計算との間のギャップが埋まる可能性が考えられる [17]。このような実験と計算の相補的な研究より、今後、強磁性の発現と電子の多体効果の関係が明らかになることが期待される。

Pdは貴金属であり、酸素などとの反応性が低い金属であるために、大気に曝露された際にはすぐには酸化は生じず、表面に酸素原子等が吸着するにとどまる [78, 79]。その吸着した酸素原子が膜から電子を奪い膜に帯電を生じさせたり、あるいは表面を大気が覆うことで位相シフトの値が変調する可能性がある。第一原理計算からは、Pd(100)超薄膜に量子井戸状態により誘起された強磁性は薄膜全体に広がっていることが示されている [9]。また、強磁性Pd(100)超薄膜における電界効果計算では、Pdの表面電荷密度の変化に依存して膜中の平均スピン密度の大きさが徐々に変調されることが示されている [10]。そのため、Pd(100)の表面に大気等の吸着が生じた際も、量子井戸状態が崩れなければ膜全体の磁性がすべて消失せず、Pdの磁化の大き

さが変調されるにとどまると考えられる。

Pd(100) 超薄膜に量子井戸状態により誘起された強磁性は、特定の面方位の超薄膜において電子の軌道が選択的に閉じ込められたことに起因する。前述のとおり、Pdには $\langle 100 \rangle$ 方向に方向にフラットな形状の d バンドのフェルミ面が存在するため、(100)配向したPdでは h_5 バンド、すなわち $d_{xz,yz}$ のバンドが膜厚に対して周期的にPdの $D(\epsilon_F)$ を上昇させる。この機構による $D(\epsilon_F)$ の増大はフェルミ面の形状に由来するため、(111)および(110)配向したPd薄膜では強磁性が発現することが困難であると考えられる。清浄な表面を有するPd微粒子では、その(100)表面に強磁性が発現するものの(111)表面には強磁性が発現しないことが示されており [7]、今回の量子井戸状態に由来した強磁性の起源と矛盾しない。これは、Pdの $\langle 100 \rangle$ 方向に存在するジャングルジムのような構造のフェルミ面が、Pdにおける強磁性の発現に本質的に重要であることを示唆する。

3.4 まとめ

本研究の遂行により、金属ナノ構造に生じる量子井戸状態を用いることで、Stoner criterionに基づき系統的にバルクでは非磁性の金属中に強磁性を発現させることが可能であることを実証した。Pd(100)超薄膜中に観測された磁気挙動は、第一原理計算により定性的に説明される。本章において得られた結果より、Pd(100)の自発磁化の膜厚依存性について、実験結果と計算との比較から自発磁化がピークを示す膜厚が異なることを見出し、その差異がPd/SrTiO₃界面における散乱位相シフトに起因することを示した。これは、薄膜作製に用いられる基板との界面における位相シフトを半導体技術等により制御することで磁性を変調できる可能性を示唆する。加えて、近年発表された第一原理計算の結果によると、Pd(100)超薄膜において 10^{13} cm⁻²の表面キャリア密度の変化を与えることで、Pdの量子井戸誘起強磁性に対して磁気転移を誘導できることが示されている [10]。この値はイオン液体による電気二重層の形成により実現可能な値である。よって、金属薄膜構造の作り込みにより材料中の電子状態を磁気スイッチングに適したものに調整することで、外場による磁気転移が効率的に行われることが期待される。

第4章 Pd(100)/SrTiO₃の量子井戸 誘起強磁性における界面構造変 化の影響

4.1 はじめに

第3章において、SrTiO₃(100)基板上に堆積したPd(100)中に、量子井戸状態に起因して強磁性が誘起されることを実験的に示した。その際、基板の存在による界面の電子散乱の大きさの変化により、フリースタンディングPd(100)スラブにおける第一原理計算の結果と比較して、強磁性が発現する膜厚がPd2原子層分シフトしていることを記した。このように、超薄膜の系では基板の存在による界面電子状態の変調が存在することにより、膜の物理特性に変調が生じる。一方で、基板の存在に起因して生じた界面での電子散乱は、基板自体の変更や、基板の電子状態・構造を外場印加により変化させることにより変調可能である。そのため、基板の特性変調を用いて薄膜の物理特性の制御が行われるものと期待される。

Pd(100)に強磁性を誘起している量子井戸状態では、薄膜の界面において金属中の伝導電子の反射が生じており、界面は閉じ込められた電子の波における終端の役割を持つようになる。すなわち、量子井戸状態の形成には界面の電子状態が非常に重要であり、理想的な量子閉じ込めによるシャープな量子井戸バンドを形成するためには基板/金属界面が急峻な構造を持つ試料が必要である。ここで、Pd(100)超薄膜の成長に用いたSrTiO₃基板は量子常誘電体であり、室温では立方晶であるが臨界温度 $T_a \sim 105$ Kにおいて正方晶への構造相転移を生じる[80]。よって、SrTiO₃の構造相転移に伴って基板の特性の変化が生じるならば、それがPd(100)超薄膜の量子井戸状態に影響を及ぼし、磁気特性に影響を与えることが予想される。

本章では、SrTiO₃の構造相転移に伴うPd/SrTiO₃界面構造の変化と量子井戸状

態誘起の強磁性の変化の関係を調べるために、Pd/SrTiO₃ の磁化の温度依存性を測定した結果について報告する。実験から、SrTiO₃ の構造相転移が生じることで Pd/SrTiO₃ 界面付近の Pd に結晶転位が生じ、Pd の量子井戸誘起強磁性の磁気モーメントの大きさが変化することが明らかとなった。この磁気モーメントの変化の挙動が Pd の膜厚に依存して異なることから、界面に生じる転位が量子井戸における有効膜厚を変化させ、それが Pd(100) における磁化の変化を引き起こしていることが示唆された。加えて、界面における転位が増えることにより量子井戸の特性が劣化し、最終的には Pd 中の強磁性が消失することが明らかとなった。

4.2 実験方法

試料作製および磁化測定の手法は、第 3 章と同様である。本章の実験では、基板の構造相転移に起因した Pd(100) 超薄膜の磁気特性の変化を調べるために、磁化の温度依存性測定を行った。その際の温度範囲は 10 - 300 K であり、1.5 T の磁場中で 0.3 K/min. で温度変調を行った。

また今回の測定では、Pd/SrTiO₃ 界面における Pd の構造の評価を行う必要があるため、構造解析手法として XRR 測定を用いた。XRR では、X 線が極低角で試料に入射する際に生じる試料表面での反射波と界面からの反射波の重ね合わせがプロファイルとして得られる。物質での X 線の反射は、物質の密度に依存して変化し、また物質の界面のラフネスに依存して減少する。そのため、XRR プロファイルを動力学計算によりフィッティングすることにより、界面構造に関する情報を非破壊に得ることが出来る。XRR 測定には Cu の $K\alpha$ 線を用い、測定はすべて室温において行った。

4.3 実験結果

4.3.1 試料の磁気機能の評価

磁化の温度依存性の測定を行うにあたり石英管に真空に封止された試料を 2 種類用意し、はじめに 300 K において磁化の測定を行った。すべての磁化測定が終わっ

表 4.1: SrTiO₃ 基板上に堆積した Pd(100) 超薄膜の磁気モーメント (m_s), 膜厚, 表面ラフネス. m_s は 300 K にて測定された値であり, 膜厚および表面ラフネスは室温における XRR 測定より見積もられた.

	m_s (μ_B/atom)	膜厚 (nm)	表面ラフネス (nm)
試料 A	0.13 ± 0.017	3.83 ± 0.017	0.44 ± 0.004
試料 B	0.10 ± 0.001	3.83 ± 0.087	0.26 ± 0.044

た後、試料を石英管から取り出し、XRR 測定を行い膜の厚さおよび表面ラフネスを評価した。表 4.1 に、磁化と XRR の測定から推定された試料 A および B の原子当たりの飽和磁気モーメント (m_s)、膜厚、表面ラフネスの値を示す。求められた m_s の値は、第 3 章において得られた m_s の膜厚依存性のデータと矛盾しない。

真空中に封止された状態の A, B それぞれの試料を冷却した後、昇温過程にて磁化の温度依存性測定を行った。試料 A の測定結果を図 4.1 (a)、試料 B の測定結果を (b) に示す。両試料において、120 K から 150 K の間の温度において、磁気モーメントの急峻な変化が観測された。このような変化は SrTiO₃ 基板を石英管に封じたブランク試料では観測されないため、Pd(100) の自発磁化の変化を反映するものであると考えられる。磁気モーメントの急激な変化について、試料 A では温度変化の際に磁化が減少する振る舞いを示したが、試料 B では逆に磁化が増加した。

試料 B について冷却と昇温を繰り返し、そのサイクルを 6 回行った後、300 K から 10 K まで冷却し、続いて 10 K から 300 K まで昇温して磁化の温度依存性の測定を行った [図 4.2 (a)]。冷却過程において、100 K 付近に磁化の急峻な変化が観測されたが、その後測定した昇温過程では磁化の急峻な変化が観測されなかった。試料 B についてその後更に 2 回の昇温過程での測定を行ったが、磁化の急激な変化は観測されなかった。図 4.2 (b) に冷却を行う前および冷却・昇温サイクルを 7 回行った後に 300 K において測定した磁場磁化曲線を示す。冷却前に試料 B が有していた自発磁化が、冷却後に消失している。以上より、Pd(100)/SrTiO₃ の磁気特性が温度変化に対して不可逆に変化することが分かった。

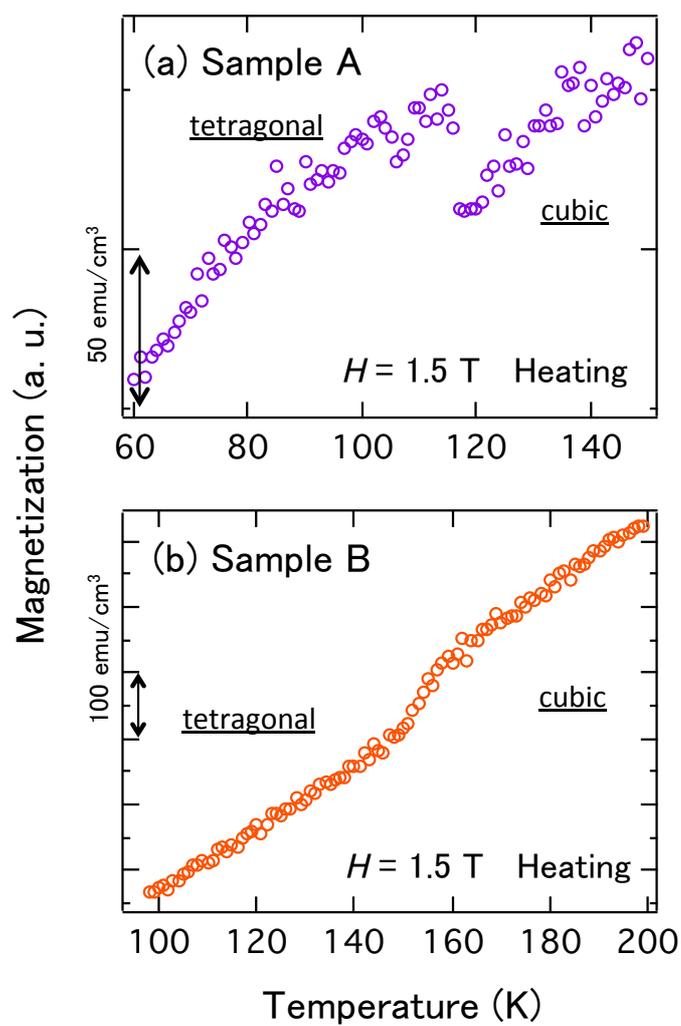


図 4.1: 試料 A(a) および試料 B(b) の磁化の温度依存性測定. 縦軸は Pd の単位体積あたりの磁気モーメントの大きさを示す.

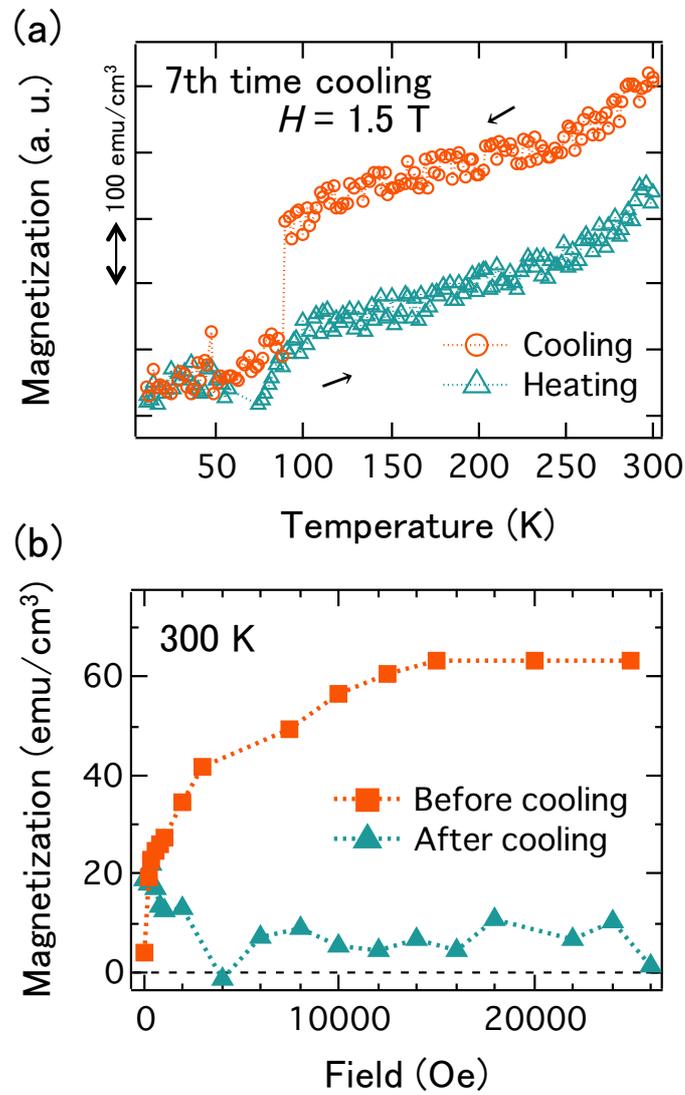


図 4.2: (a) 7度目の冷却過程および昇温過程における試料Bの磁化の温度依存性.
 (b) 試料Bに対して7回の温度サイクルを施す前後に300 Kにおいて測定された磁場磁化曲線.

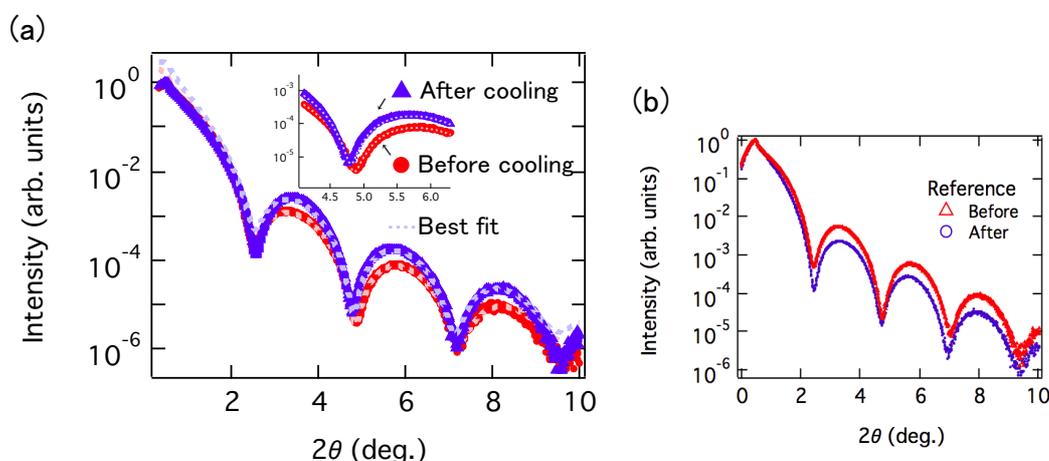


図 4.3: (a)SrTiO₃ 上の Pd(100) 超薄膜における冷却前および 7 回温度サイクルを行った後の XRR プロファイル. (b) 冷却を行わずに低真空中に置かれた試料における XRR プロファイルのエージングの評価.

4.3.2 試料の構造評価

温度サイクルが Pd/SrTiO₃ の構造に及ぼす影響を調べるために、試料 B と同様の条件下で作製および同様の温度サイクルを施した試料について、XRR 測定を行った [図 4.3 (a)]¹。温度サイクルを施した後、XRR プロファイルにおいてフリンジの振幅強度の増加と振動周期の変化が観測された。温度サイクルを施していない参照サンプルでは、表面の汚染に起因した振動強度の減衰のみが観測されている [図 4.3 (b)]。よって、これは温度サイクルが薄膜の構造に不可逆な変化をもたらすことを示唆する。

温度サイクルによる膜構造の変化を定量的に評価するために、温度サイクル前後における XRR プロファイルについて最小二乗法を用いた動力学計算のフィッティングから構造の決定を行った。冷却前のプロファイルでは、Pd(100) 超薄膜の密度が

¹ 今回の XRR 測定では、試料サイズの都合、全反射領域付近での測定の際に X 線が試料からはみ出た。そのため、その付近のデータにはみ出た X 線に由来したバックグラウンドが多く含まれていることに起因し、実験値が動力学計算によるフィッティングと合わない。より厳密な解析を行なうためには、最低 10 mm 角の大きな試料を用いることで試料から X 線がはみ出ることを抑えなければならない。ただし、半導体ウェハ等、非常に大きな試料を測定する際には試料の反りを考慮しなければならないため、注意が必要である。

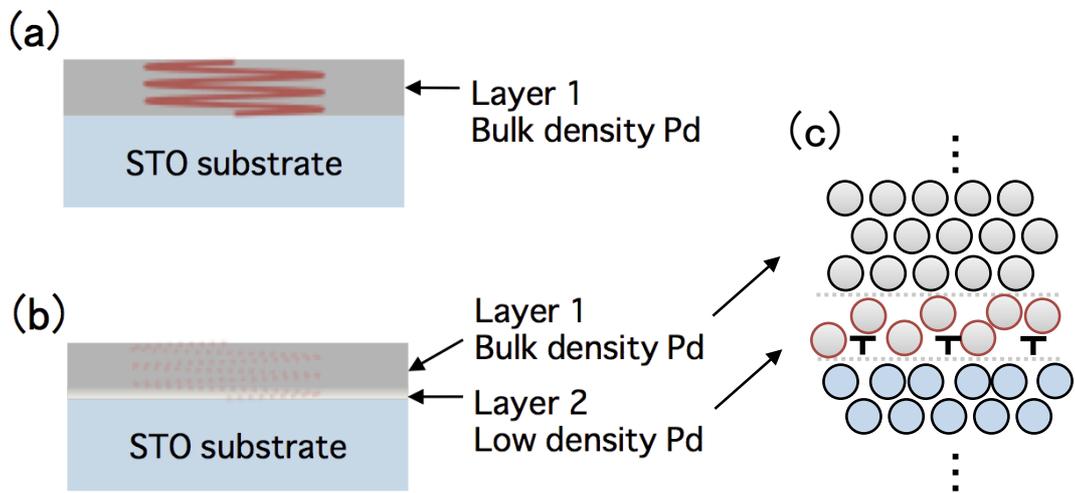


図 4.4: (a) 冷却前の試料における XRR のフィッティングに用いた構造モデル; Pd(バルク Pd と同等の密度層)/SrTiO₃(基板) の概念図. (b) 冷却後の試料における XRR のフィッティングに用いた構造モデル; Pd(バルク Pd と同等の密度層)/Pd(低密度層)/SrTiO₃(基板) の概念図. 冷却後に Pd に生じた低密度層はミスフィット転位に起因して生じたと考えることにより説明可能である (c).

膜全体で均一であると仮定したモデルが適切であった [図 4.4(a)]. 一方、このようなモデルは温度サイクルを施した後のプロファイルにおいては適さなかった。そこで、SrTiO₃ の構造相転移に起因して、Pd/SrTiO₃ 界面近傍で Pd の構造に不可逆な変調が加わったと仮定し、Pd(バルク Pd と同等の密度層)/Pd(低密度層)/SrTiO₃(基板) という、界面に低密度 Pd 層を挿入したモデルを用いてフィッティングを実施した。その結果、計算によるシミュレーションが実験プロファイルをよく再現し、このモデルより温度サイクルに伴い基板界面付近 1 - 2 原子層 (0.17 nm) の Pd の密度が 40 %程度減少していることが明らかになった [図 4.4(b), (c)]。

4.4 考察

4.4.1 冷却による試料の構造変化

基板界面近傍の Pd 層における密度の低下は、基板の構造相転移に伴い Pd にミスフィット転位が発生すると考えることで説明される。量子常誘電体である SrTiO₃ は室温では立方晶構造を有し、冷却すると $T_a \sim 105$ K 付近において正方晶構造に構造相転移する。正方晶構造中では、異なる方向に c 軸を有するドメインが多数存在する。それらのドメインサイズはおよそ $1 \mu\text{m}$ であり、ドメインの境界であるアンチフェーズドメインには c 軸方向が異なることに由来して構造歪みが生じ、SrTiO₃ 上に蒸着された Pd 層に格子歪みを誘発する [81, 82]。これより、SrTiO₃ が構造相転移を生じた際にアンチフェーズドメイン上の Pd 層には結晶転位が生じたものと考えられる。

温度サイクルが繰り返されることにより、Pd/SrTiO₃ 界面には多数の転位が蓄積され、それにより基板上の 1 - 2 原子層の Pd の密度が最終的に 40 % 減少したものと考えられる。このように、結晶転位の蓄積が Pd の界面の結晶構造を本質的に減少させ、それが Pd(100) 超薄膜の磁気特性の変化を引き起こしたことが予想される。これまでに Pd 以外にも、SrTiO₃ 上に堆積された強相関酸化物薄膜において、SrTiO₃ 基板の構造相転移に伴う界面構造の変化が蒸着層の磁気特性を変調したことが報告されている [81, 83]。

4.4.2 界面構造の変化が磁気機能に与える影響

第 3 章において示した通り、Pd(100) 超薄膜の強磁性の起源である量子井戸状態が形成される場合、薄膜内部に閉じ込められる電子の波数 k_z は $2\pi k_z N + (\varphi_s + \varphi_i) = 2\pi j$ を満足する。この離散化した波数 k_z がフェルミ波数に一致した際に Pd 中の $D(\epsilon_F)$ が増大し、Stoner criterion が満たされることで強磁性が発現する。したがって、Pd(100) 超薄膜の m_s の値は、量子井戸状態を特徴づけるパラメータである膜厚および位相シフトの変化により影響を受ける。ここで、Pd/SrTiO₃ 界面に生じた転位は、Pd(100) 中の量子井戸状態について膜厚および界面での電子散乱の両面に影響を与えると考えられる。温度サイクルの繰り返しにより Pd/SrTiO₃ 界面に密度が最大 40% 程度減

少しした層がPd 1 - 2原子層分だけ生まれたことは、試料面積のうちの40%程度の部分においてPd/SrTiO₃界面に1 - 2原子層の真空層が生成されたことと同義である。すなわち、温度サイクル後の試料は試料中の~60%はPd/SrTiO₃の構造を保っているが、~40%はPd/(真空層)/SrTiO₃といった構造を有するものと考えられる。よって、この真空層の分だけPdの量子井戸状態における有効膜厚が減少すると考えることが出来る。加えて、この真空層は界面における電子の散乱、すなわち散乱位相シフトに変化を生じさせると考えられる。第3章における第一原理計算と実験値の比較から、真空層に挟まれたPdでは基板上的Pdと比較して強磁性の発現する膜厚が減少する方向にシフトすることがわかっている。これらの組み合わせにより、転位の生成に伴うPd/SrTiO₃界面の真空領域の増加に伴い、量子井戸状態における有効膜厚が減少することが予想される。

温度サイクルの初期段階では、転位の蓄積が少ないために界面層のPdにおいて結晶性が保たれていると考えられる。一方、温度サイクルを繰り返し行うことにより転位が蓄積されることで、結晶性が徐々に低下する。図4.2に示すように、温度サイクル後のPd(100)超薄膜から自発磁化が消失することは、界面層のPdの結晶性が低下することに起因すると解釈することが出来る。これには、以下の2つのメカニズムを考えることが出来る。1つは、界面層のPdの結晶性の劣化により、Pd(100)超薄膜中から強磁性の起源である量子井戸状態が完全に消失したことである。また、他方は、界面構造の劣化に伴い量子井戸状態に起因して生じたバンドがブロードなエネルギー分散を有するようになり、 $D(\epsilon_F)$ の増大効果が不十分となることでPd中の量子井戸誘起強磁性が消失したことである。どちらのメカニズムにより界面の劣化が磁性の消失を引き起こしたのかを確定するには、界面操作前後における角度分解光電子分光による量子井戸バンドの直接観察や理論計算によるシミュレーションを行わなければならない。しかしながら、どちらのメカニズムにおいても、量子井戸誘起強磁性において界面構造の質が強磁性の発現に対して本質的に重要であることは明らかである。

次に、SrTiO₃基板の構造相転移に起因して生じた磁気モーメントの変化が、試料Aと試料Bとの間で逆傾向にあったことについて考察する。試料AおよびBの膜厚は~3.8 nmであり、ほぼ等しい値を有している。第3章における実験から、SrTiO₃上のPd(100)超薄膜において量子井戸状態に起因した $D(\epsilon_F)$ の上昇に伴って m_s が

ピーク値を示す膜厚は 3.3 nm であることが示されている。したがって m_s の増加は、量子井戸状態の有効厚さが約 0.5 nm (Pd2.5 原子層) 減少したときに生じると予想される。図 3 の XRR プロファイルの解析から、SrTiO₃ の構造相転移が界面 1-2 原子層の Pd の構造に影響を与えることが分かっている。加えて、試料 A および B は、それぞれ ~2 および ~1 原子層分の表面粗さ (すなわち膜厚の分散) を有していた (表 4.1)。よって、試料 A の膜厚分布が比較的大きいことから、試料 A の一部の膜厚は転位の発生により m_s のピーク膜厚に相当する Pd 膜厚付近に変化し、低温で磁化が増加したものと考えられる。膜厚分布が比較的小さい試料 B では、試料中の有効膜厚の変化が生じた際に、試料内の膜厚は m_s のピーク膜厚に達することができず、それより SrTiO₃ の構造相転移に伴う磁気モーメントの増大が観測されなかったものと考えられる。試料 B において生じた磁気モーメントの微量な減少は、界面付近の Pd 層の結晶性の劣化によって引き起こされたと予想される。このような磁気モーメントの減少効果は、試料 A においては磁気モーメントの増大と比較して小さかったものと考えられる。

4.4.3 磁化の温度依存性に観測された急峻な変化の起源

ここで、SrTiO₃ 基板上の Pd(100) 超薄膜の磁化の温度依存性において観測された磁気モーメントの急峻な変化が、典型的な SrTiO₃ の臨界温度 T_a と異なる温度で生じたことについて考察する。SrTiO₃ の立方晶-正方晶の構造相転移は、Ti の周りに Oh 配置した O の回転を伴って生じ、SrTiO₃ の c 軸方向の格子定数を増加させる。そのため、O 原子の位置が堆積層との結合によりクランプされた場合、立方晶から正方晶への相転移に影響が生じるはずである。この現象はクランピングエフェクトと呼ばれ、SrTiO₃ の構造相転移の温度 T_a を変化させる効果があることが知られている [82, 84, 85]。今回の系では、堆積層である Pd が SrTiO₃ における Ti-O 表面の酸素と結合しており、SrTiO₃ の構造相転移を妨げたと考えられる。それより、今回の実験において SrTiO₃ の昇温過程における T_a は通常の SrTiO₃ の T_a よりも高く、図 4.1 の測定結果において磁化の急峻な変化が生じる温度が 10 - 40 K 程度上昇していたと考えられる。また、温度サイクルを繰り返すことにより界面に転位が生じると、Pd と O の結合が部分的に弱まることが考えられる [82]。これは Pd/SrTiO₃ におけるクランピング効果を弱め、SrTiO₃ の T_a を通常の 105 K 付近に近づける効

果があると考えられる。これより、繰り返し温度サイクルを施した後に行った磁化の温度依存性測定では、急峻な磁化の変化が SrTiO₃ 本来の T_a に近い約 100 K において観測された [図 4.2(a)]。

図 4.1 において、試料 A と試料 B で磁気モーメントの温度依存性に急峻な変化が生じる温度に差が生じた。これは、クランピングエフェクトの強さが表面粗さの量に依存することを示している。クランピングエフェクトの強さは、SrTiO₃ と Pd との間の結合の強さに相関があると考えられる。フェルミエネルギー近傍の電子状態が化学結合に寄与するため、SrTiO₃ と Pd との間の結合強度は、量子井戸状態に起因して、磁化と相関を持って変調されることが予想される。この詳細は、今後の量子井戸状態に起因した電子状態の変化の更なる議論により明らかになるものと期待される。

XRR のプロファイルは、試料の密度に由来したプロファイルを示す。本章で得られた構造解析の結果は、界面近傍の膜密度の変化と磁気特性の変化との間に相関関係があることを示しているが、本測定からは界面の原子配列および結晶性を議論することはできない。温度サイクルにより発生する結晶転位の詳細な議論は、放射光 X 線を用いた表面 XRD より議論することが出来る [86]。また、界面における結晶転位に起因して生じる歪みが膜全体に伝播し、Pd(100) 超薄膜の磁気特性に影響を及ぼす可能性も考慮すべきである。今後、表面 XRD の温度依存性に基づく詳細な議論を行なわれることで、基板の構造相転移と膜の結晶性との間の関係が明らかになるものと期待される。

4.5 まとめ

本研究では、基板の構造相転移を用いることで系統的に超薄膜/基板の界面構造を操作し、それにより界面構造の結晶性の変化が量子井戸状態誘起強磁性の特性に影響を与えることを明らかにした。基板近傍に存在する堆積層の原子位置に転位が生じると、量子井戸状態における有効膜厚が減少し、量子井戸誘起強磁性の m_s の値が変化することが明らかになった。また、結晶転位が多量に生じた際に、量子井戸状態に劣化が生じることで m_s が消失することが実験的に明らかとなった。この成果は、量子井戸バンドやそれに起因して生じた物理特性の変化において、蒸着層/基

板界面の構造の乱れが測定結果に本質的に影響することを示すものであり、将来の量子井戸状態を利用したデバイス設計における材料選択および作製プロセスに指針を与えるものである。加えて、界面操作が量子井戸状態に影響をあたえることから、今後界面操作をプローブとして量子井戸状態とそれに付随して生じた物理特性の関係性を議論する道が拓かれる可能性がある。これを用いることにより、今後、磁気と量子井戸状態の関係についてより詳細な議論が行われるものと期待される。

第5章 Pd(100)超薄膜に生じる強磁性に由来した自発歪み

5.1 はじめに

第3章及び第4章において、結晶性の高い界面構造を有する SrTiO₃ 基板上の Pd(100) 超薄膜中に、量子井戸状態に起因して強磁性が発現することを示した。磁化測定の結果から、SrTiO₃ 基板上の Pd(100) 超薄膜において Ni に相当する大きさの磁気モーメントが観測されている。この値は、第一原理計算から得られたものよりも一桁程度大きい。これは、前述の通り第一原理計算では多体効果を厳密に評価することが困難であることに起因することが考えられる。また、一般的に磁性は系の歪みや格子欠陥に非常に敏感であるため、実験において計算では仮定されていなかった薄膜特有の歪みにより Pd 中に磁性が増強された可能性が示唆される。今回の研究対象である Pd(100) 超薄膜の系では、量子井戸状態を通して Stoner 理論に基づいて系統的に磁気が発現しているものであると考えられ、実験と計算の差異を解明し磁性の増強効果を明らかにすることは、遍歴電子系における強磁性発現機構の理解をより深めるものと期待される。

本章では放射光による表面 XRD を行なうことで Pd(100) 超薄膜の構造の膜厚依存性を調べ、Pd(100) 超薄膜における構造と磁性の関係を議論した。その結果、第3章の実験および第一原理計算との比較から、薄膜特有の構造歪みが Pd の磁気状態を安定化していることを明らかにした。強磁性転移に伴うエネルギー利得により Pd(100) 薄膜はフラットに成長し、また Pd は交換分裂に伴うエネルギー損を抑制するために自発的に格子定数を 0.8 % 膨張させていることが明らかになった。本成果から、遷移金属において磁性の発現が格子歪みを引き起こし自発的に磁気状態を安定化させるといった、遍歴電子系における強磁性の安定化の機構が明瞭に示される。

5.2 研究方法

5.2.1 構造解析実験

今回作製した SrTiO₃ 上の Pd(100) 超薄膜の結晶構造は基板との格子ミスマッチが小さく、加えてその膜厚が非常に薄いため、ラボソースの X 線ではその構造を評価することが困難である。そのため、本研究では高輝度かつ光源に乱れの少ない放射光を用いることで試料の構造評価を行った。実施した実験は XRR、逆格子マッピング、Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱測定である。以下にそれらの実験の概要と、使用した実験装置・実験の手順に関して述べる [87, 88, 89, 90]。

X 線による構造解析は、電子線の散乱回折を用いた結晶構造の解析とは異なり、多重散乱を考慮する必要がないという利点を有する。つまり、回折波を 1 回散乱を仮定した動力学計算によりシミュレーションすることで、結晶構造を高精度に決定することができる。加えて、近年放射光技術の発達に伴い、高輝度かつ乱れの少ない、高い平行性を有する X 線を利用できるようになったことから、X 線による表面超構造の観測や埋もれた界面の構造解析、またナノ構造の解析が可能となった。これを受け、構造に生じる歪みや結晶欠陥、表界面の構造によりその特性が大きく変化するナノデバイスの結晶構造を厳密に評価する手法として、放射光による X 線構造解析が注目されている。

X 線の物質中での屈折率は 1 以下であり、物質に極低角 (0.2° 程度) で X 線が入射されると全反射が生じる。その全反射領域すれすれで X 線を入射させることで物質中への X 線の侵入長を抑制することができるため、物質の表面の状態に敏感な測定、すなわち基板上のナノ構造の結晶構造解析を行うことができる。このような測定法は、すれすれ入射 XRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction: GIXD) と呼ばれる。この測定では、物質の表面すれすれに X 線が入ることから結晶表面に平行な方向に回折が生じ、結晶における in-plane 方向の回折情報を得ることができる (図 5.1)。

単結晶超薄膜の構造解析を行うにあたり、いわゆる $\theta - 2\theta$ の測定だけでは結晶における X 線の入射方向の情報しか得ることが出来ない。そこで、結晶における様々な方向の格子面から構造の情報を得るためには、試料に対する X 線の入射方位 (すなわち試料面内回転角 ϕ) を動かすことが必要になる。加えて、このような操作を行うつつ in-plane の測定を行うためには、煽り回転軸 χ を使用し $\phi - 2\theta\chi$ 測定を行え

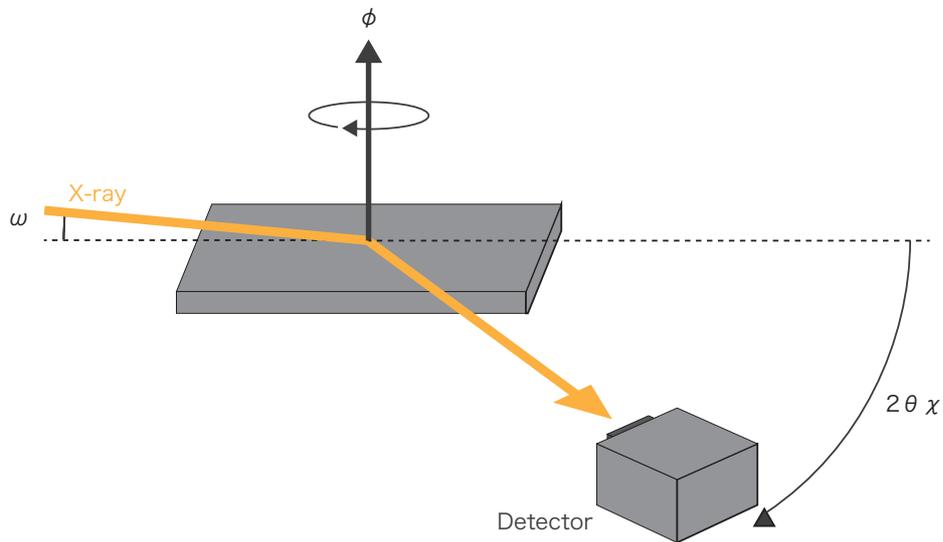


図 5.1: In-plane 測定の概念図.

ば良い。ここで、 ϕ を微量に動かした後に $\phi-2\theta\chi$ 測定を行うことを繰り返せば、逆格子空間におけるブラッグ反射の二次元強度分布を得ることができる。これは逆格子マップ法と呼ばれる測定手法であり、逆格子空間におけるロックン測定を行うことと等価である。よって、この測定により物質の結晶性・配向性・基板-堆積層間の方位関係・格子定数といった、様々な情報を含んだデータを得ることが可能である。

バルクの基板の上に堆積された1-2原子層程度の膜厚の超薄膜では、薄膜の表面および基板と薄膜の界面において結晶の連続性が途絶えている。そのため、超薄膜中にX線が入射されると、薄膜の表面および界面の連続性が途絶えたことに起因した、すなわち薄膜の面直方向の連続性が存在しない二次元構造に由来した回折が生じることになる。この回折は逆格子空間においてミラー指数におけるL方向に伸びたロッド状の反射(逆格子ロッド)となる。表面および界面に由来した回折は強度が非常に弱いものの、基板のバルク構造に由来したブラッグ反射と干渉することにより増強され、放射光を用いた分析において観測される。この干渉波はCTR散乱と呼ばれ、この散乱波を解析することで超薄膜における表面および界面構造の格子定

数やラフネス、格子緩和を同定することが可能である [91]。

本研究の対象となる Pd(100) 超薄膜では、バルクの SrTiO₃ 上に 15 - 25 原子層程度の膜厚の Pd が堆積されている。このような系では、CTR 散乱において上述の基板のブラッグ反射による干渉以外に、膜から生じた回折波との干渉を考慮する必要がある。このような膜厚領域の薄膜における XRD では、各原子層からの回折波が互いに干渉し合うことで逆格子点の周囲に Laue 関数により表現される回折波が生じる。そのため、薄膜系において放射光による XRD を行った際には、

- 超薄膜の表面および基板との界面に由来したロッド状の回折
- 超薄膜中の各原子層からの Laue 関数的な回折
- 基板のバルク構造からのブラッグ反射に起因した回折

といった各要素を重ね合わせたプロファイルが観測される。特に、逆格子空間における H および K が 0 である鏡面反射での回折 (00 Rod CTR) では、out-of-plane の格子の情報のみを有するプロファイルが得られる。よって、in-plane 構造の情報を有する GIXD と組み合わせることで、薄膜の三次元的な構造を明らかにすることが可能である。このような X 線 CTR 散乱と GIXD を組み合わせた超薄膜の構造解析は一般的に表面 XRD と呼ばれ、とりわけ埋もれた界面の厳密な構造解析に用いられている。

実験から得られたプロファイルを定量的に解析するために、動力学計算によるシミュレーションを最小二乗法により精密化する必要がある。このような解析を行なうために、測定の対象となった構造をモデル化し、そのモデルを基に最適構造を探る手法を取る。本来、XRD のプロファイルは多重散乱を考慮する必要が無い場合、原理的には逆フーリエ変換を行なうことで電子密度の情報を直接得ることが可能である。しかしながら、X 線の振動数が非常に高いことに起因してその位相の情報を実験的に直接観測することが出来ず、電子密度のモデルフリー解析は困難であるとされている。最近では、散乱振幅の絶対値をオーバーサンプリングすることより、プロファイルから位相の情報を回復させることが可能であることが示されており [92, 93, 94]、それを用いたモデルフリーでの界面構造の解析の手法が確立されつつある [95, 96, 97]。今後の解析技術の発展により、表面 XRD はナノ構造分析の強力なツールとなることが期待されている。

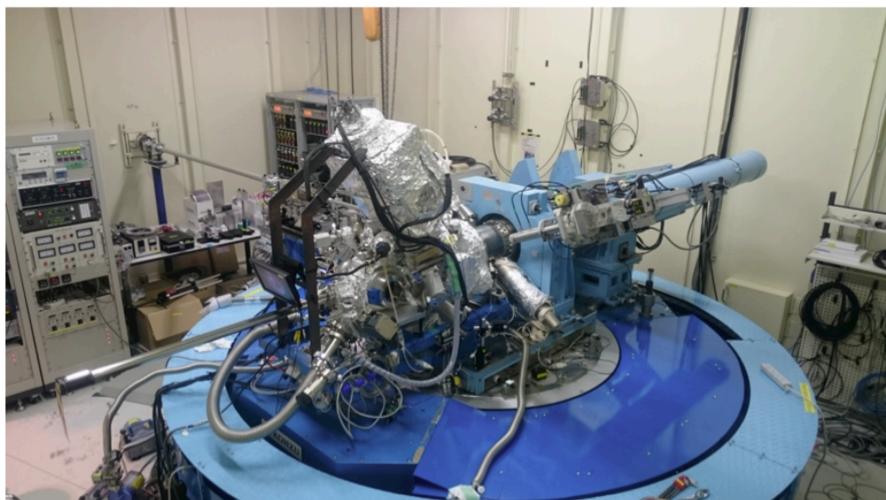


図 5.2: SPring-8 BL13XU 汎用チャンバー。

今回の実験では高分解能の測定を行うにあたり、世界最高レベルの輝度を有する放射光施設である SPring-8 にて、挿入光源を有するビームライン BL13XU において in-situ の構造解析実験を行った [98]。SPring-8 BL13XU の第三実験ハッチにはゴニオメーター上に超高真空チャンバーが設置されており、それを用いて in-situ での構造解析実験を行うことができる (図 5.2)。今回使用したチャンバーは汎用チャンバーと呼ばれるもので、室温での構造解析実験を前提としてセットアップされている。試料表面の観察装置として RHEED が設置されており、放射光実験を行う前に試料の表面の状態をある程度調べておくことが可能である。また、 N_2 ガスのフローにより試料を 100 K 程度までは冷却できる機構を有する。汎用チャンバーの他には、He 循環による 10 K 以下の試料冷却が可能である低温チャンバーを設置することができる。この装置は試料表面の観察装置として LEED を有する。ビームラインに存在するチャンバーの情報は 2017 年現在のものであり、今後の開発によりチャンバーの汎用性は更に向上することが期待される。

試料の作製および測定は、すべて 1×10^{-7} Pa 以下に保たれた超高真空中において行われた。基板として、第 3 章および第 4 章と同様の $SrTiO_3(100)$ を用いた。今回、極低角での散乱回折実験を行うにあたり基板サイズとして 10mm 角を選択した。その基板の上に、ADDON 社製の Knudsen セルを用いて PBN 製の Crucible 内の Pd を加熱することで蒸着を行った。基板の加熱は図 5.3 に示すようなホルダーを用いて

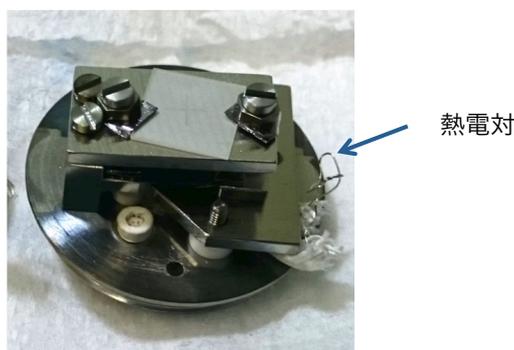
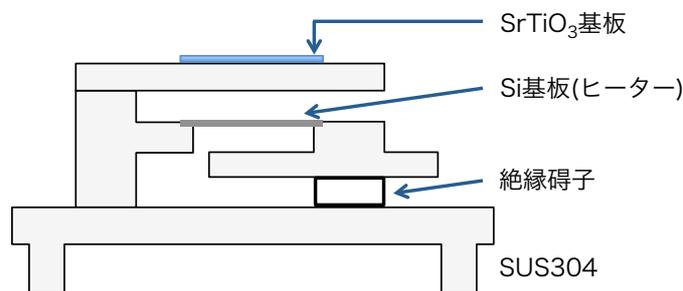


図 5.3: SPring-8 BL13XU 試料ホルダ.

Si の通電加熱の輻射熱により行った。

本試料作製の前には、ダミーの SrTiO₃ 基板表面に K 型熱電対をセラミックにより固定し、真空中で実際に Si に通電を行うことで加熱し、温度の校正を行った。上記装置を用いることで、研究室内において作製している試料と同等の試料を作製することができ、第 3 章と同様の RHEED 像が得られた (図 5.4)。

放射光測定の前に、光軸の調整としてレーザーを用いた試料の法線出し¹を行った。その後、放射光を超高真空チャンバーの Be 窓より入射し、半割れ法²により

¹ 試料面にレーザー光を入射し、その状態で試料面内回転角 ϕ を変化させる。その際、試料面にて反射したレーザー光の軌跡をプロットする。試料回転軸に対して試料面が傾いている場合軌跡が楕円を描くため、その楕円を小さくするように試料面の傾きの補正を行なう。これにより、法線方向のずれが 0.1° 以下になるように調整した。

² 本実験で用いたゴニオメーターには、試料位置の調整軸として試料面の法線方向を z 軸とした x, y, z 軸が存在する。半割れ方ではまず試料に対するビーム入射角を 0° に設定し、 x, y 軸を動かすことでビームに対する試料中心位置を探す。その後、 z 軸を走査し、試料によりビームが遮蔽されることで受光強度がダイレクトビーム強度の $1/2$ になる試料高さを探す。このようにして、試料の中心にビームが当たるように x, y, z 軸を調整する。

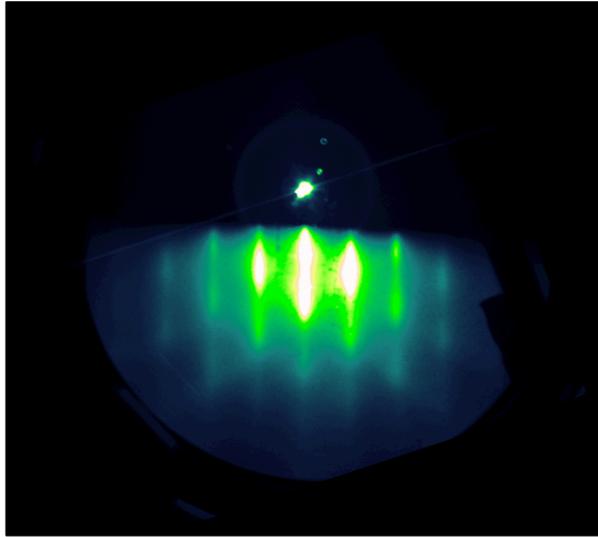


図 5.4: SPring-8 BL13XU にて作製した Pd/SrTiO₃ の RHEED 像 (15 kV において撮影).

ビームに対する試料の位置を調整した。表面 XRD において、SrTiO₃ の格子の情報をリファレンスとして本測定における逆格子空間の座標を定義し、それを基に GIXD および CTR 散乱測定を実施した。そして、SrTiO₃ の逆格子点から Pd の逆格子点が reciprocal lattice unit: r. l. u. 単位でずれている量を評価することで、蒸着層である Pd の格子定数を見積もった。

測定はすべて室温で行った。まずはじめに全反射領域付近において XRR 測定を行い、Pd(100) 超薄膜の膜厚を評価した。次に、GIXD による逆格子マッピングにより、Pd(100) 超薄膜における in-plane 方向の格子定数を調べた。さらに、 L 方向のスキャン (CTR 散乱) より、002 ブラッグ反射付近のプロファイルを調べ、out-of-plane 方向の格子定数を決定した。

今回、高分解能での測定を行うにあたり、試料により回折された X 線を Ge(111): 50 μ rad のアナライザ結晶により分解した (図 5.5)。それに伴い高いビーム強度が必要であるとともに、逆格子マッピングを行うにあたり広い逆格子空間にもアクセスする必要がある。そこで、入射 X 線には BL13XU において最大フラックスを得られる 12.4 keV よりやや高エネルギー側であり、且つ試料である Pd, Sr, Ti の各吸収端にはかからない 15 keV のエネルギーを選択し、またビーム径は 0.3 \times 0.3 mm に設

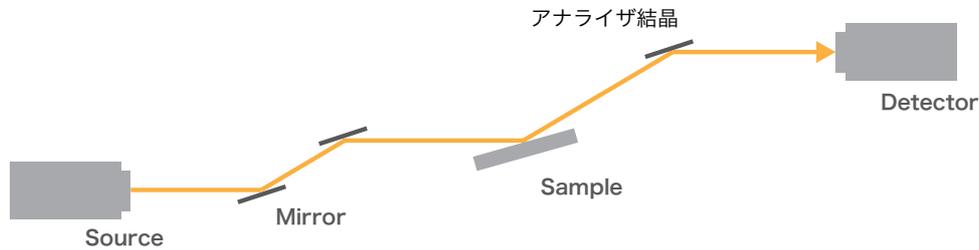


図 5.5: SPring-8 BL13XU の光学系.

定した。

今回測定する試料は SrTiO_3 上に堆積した Pd である。 SrTiO_3 の空間群は $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ であり、また Pd の空間群は $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ である。禁制則がないために、 H 、 K 、 L がすべて偶数あるいは奇数である逆格子点には SrTiO_3 と Pd の反射が観測されるはずである。

5.2.2 第一原理計算

実験から得られた構造モデルを基にフリースタンディング Pd(100) スラブにおける第一原理計算を行なうことで、Pd(100) 超薄膜に生じた構造変化を電子論の観点から議論した。計算の条件は第 3 章と同様である。

前述のとおり、今回の LDA 計算では磁気モーメントの大きさが実験と比較して小さく見積もられている。しかしながら、磁性の膜厚に対する振動現象に関しては計算が実験をよく再現している。このことから、今回の計算では量子井戸誘起強磁性を再現することが出来ていると判断し、本研究ではこのスラブ計算を基に Pd(100) に生じた構造変化について考察を行った。

表 5.1: 膜厚 3.1 nm の Pd(100) 超薄膜における in-plane 格子定数.

逆格子点	ピーク距離 (r. l. u.)	格子定数 (Å)
$\bar{2}00$	0.00706	3.891
$\bar{1}\bar{1}1$	0.00584	3.897

5.3 結果および考察

5.3.1 構造解析実験の結果

GIXD 測定の結果

図 5.6 に、SrTiO₃ 上に堆積した膜厚 3.1 nm の Pd(100) 超薄膜における全反射すれすれで測定した $\bar{2}00$ および $\bar{1}\bar{1}1$ 付近の逆格子マッピングの結果を示す。軸のミラー指数は SrTiO₃ の逆格子点を基準としており、 $\bar{2}00$ および $\bar{1}\bar{1}1$ に SrTiO₃ のシャープなブラッグ反射が観測された。そのブラッグ反射点と重なる位置に、Pd(100) 超薄膜に由来した CTR のピークが観測されている。厳密にピークの相対位置を決定するために、SrTiO₃ と Pd の両ピークを横切るように高分解能でライン状の逆格子マップスキャンを行った。ピークの相対位置より算出した Pd(100) 超薄膜の in-plane 格子定数を表 5.1 に示す。

ここで、 $\bar{2}00$ と $\bar{1}\bar{1}1$ において、格子定数の値が異なる。これは、 $\bar{2}00$ と $\bar{1}\bar{1}1$ とでは、入射 X 線の角度が異なることに由来していると考えられる。 $\bar{2}00$ の測定は全反射すれすれにおいて行われるためにより表面敏感な測定であり、一方で $\bar{1}\bar{1}1$ の測定は入射角がやや深いためにより膜内部の基板付近の構造までをも含めた情報を反映していることが予想される。これを考慮すれば、 $\bar{1}\bar{1}1$ では SrTiO₃ 基板により生じる Pd の歪みが敏感に測定され、 $\bar{2}00$ では表面における歪みが緩和した領域が敏感に測定されているものと考えられる。Pd のバルク格子定数が 3.891 Å であり、また SrTiO₃ の格子定数が 3.905 Å であることを考慮すると、基板との格子ミスマッチに起因して基板付近の Pd(100) の in-plane 格子定数が 0.15 % 膨張し、表面付近では Pd(100) の in-plane 格子定数がバルク Pd の値にほぼ緩和していることが分かる。

また、図 5.6 において、ブラッグ反射以外の逆格子座標にもスポットが観測され

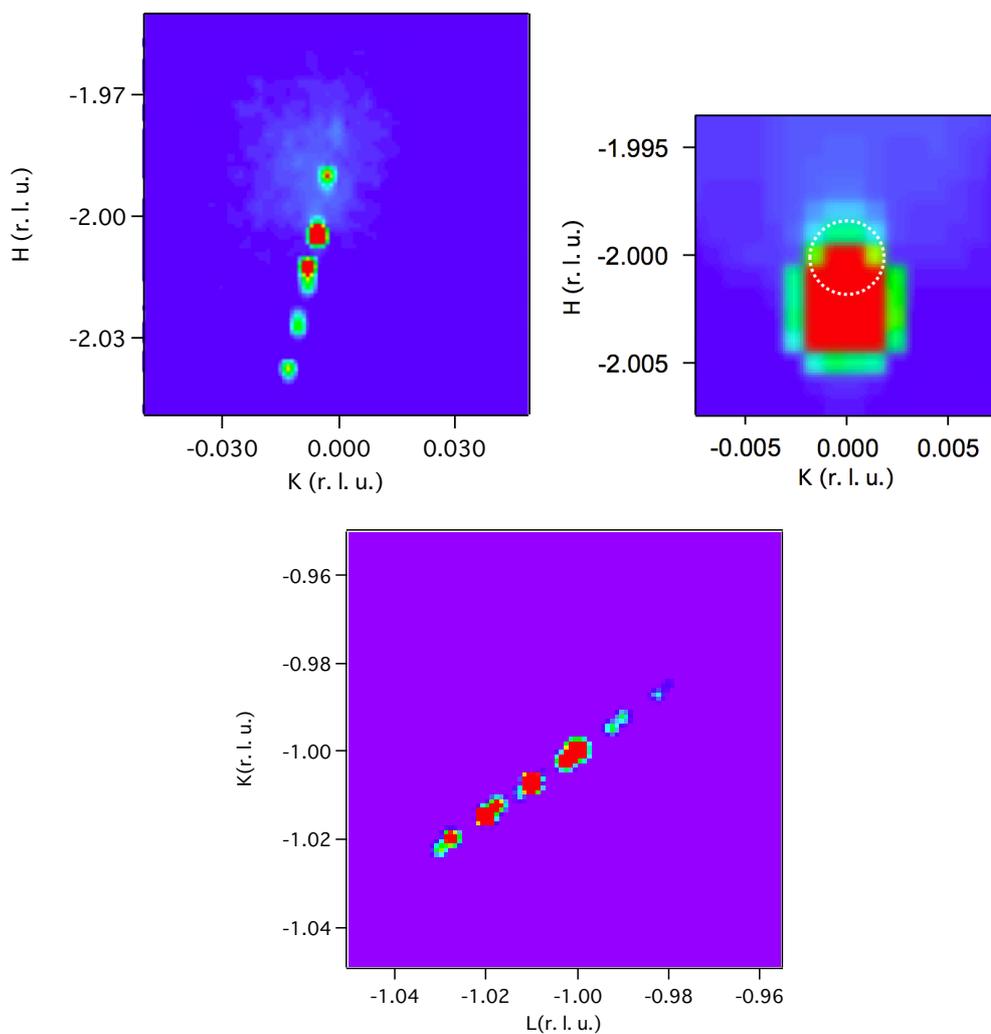


図 5.6: $\bar{2}00$ および $\bar{1}11$ 逆格子マップ. 図中のミラー指数は SrTiO_3 の格子定数より決定された. $\bar{2}00$ において右にブラッグ反射付近の拡大図を示した.

ている。これらは、試料表面のステップ-テラス構造および、試料が完全な連続膜でないために存在する広い平坦な表面を持つ Pd のアイランド構造に由来したスポットであると考えられる。今回の測定では極低角で X 線を入射し、その際に生じる回折を基にマッピングを行っている。そのため、Pd 表面のステップ-テラス構造およびアイランド構造は、その領域の長さを持つ一種の膜のような反射を生じ、その膜厚 (テラス長およびアイランドサイズ) に対応したフリンジを生じさせる。今回観測されているブラッグ反射付近のピークは、そのピーク位置の間隔が 100 - 300 nm 程度の膜厚に対応したフリンジである。よって、今回作製した試料中には、一辺の長さが 100 - 300 nm 程度の Pd アイランドが複数存在していることが示唆される。

XRR および CTR 散乱の膜厚依存性

図 5.7 (a) に XRR プロファイルの Pd 膜厚依存性を示す。プロファイルにおける振動周期より Pd 薄膜の膜厚を算出し、図中に記載した。XRR プロファイルにおける振動の振幅が膜厚に依存して変化している。そこで、振動の Peak 値と Valley 値の比を算出し膜厚に対してプロットしたところ、Peak/Valley 強度比が Pd 膜厚に対して振動していることが分かった [図 5.7 (b)]。これは結晶の均一性が膜厚に依存して振動的に変化することを意味する。同条件で作製された Pd(100) 超薄膜の磁化の膜厚依存性と比較すると、Pd(100) の磁気モーメントの大きさがピークを示す膜厚で Peak/Valley 強度比がピークを示し、構造の均一性が向上していることが分かる。

薄膜の構造についてより詳細な情報を得るために、今回の入射光エネルギーで到達可能な鏡面反射点である 002 反射付近の CTR 散乱の膜厚依存性を調べた [図 5.8 (a)]。反射率における Peak/Valley 強度比が大きな試料 (3.3 および 4.2 nm) では、Laue 関数的な振動の構造が一様に生じていることが分かる。一方で、それ以外の試料では、Laue 関数的な振動の構造に乱れが生じた。この乱れは膜中に存在する複数の構造に由来するシグナルが干渉したことを示唆する。

結果を定量的に議論するために、動力学計算により CTR 散乱プロファイルのフィッティングを行った。構造モデルとして、図 5.8 (b) に示すように膜中に平坦な表面を有する Pd(100) アイランドが複数存在していると仮定した。Ti-O 終端 SrTiO₃(100) 基板上に隔てられて存在する膜厚の異なる Pd(100) アイランドについて、試料中の各アイランドの存在比 (すなわち試料中の膜厚分布) および格子定数をフリーパラメー

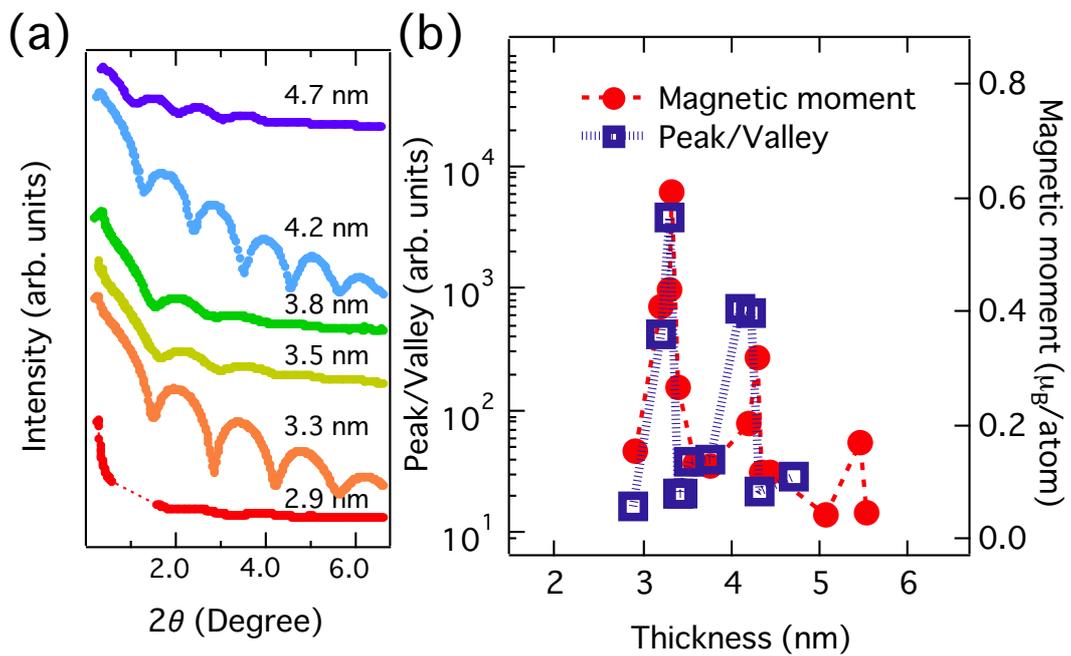


図 5.7: (a) SrTiO₃ 基板上的 Pd(100) 超薄膜における XRR プロファイルの膜厚依存性. 各膜厚は XRR のフリンジ間隔より求められた. (b) XRR における Peak/Valley 強度比の膜厚依存性. 比較のために, 第 3 章にて求められた磁化の膜厚依存性を重ねて示す.

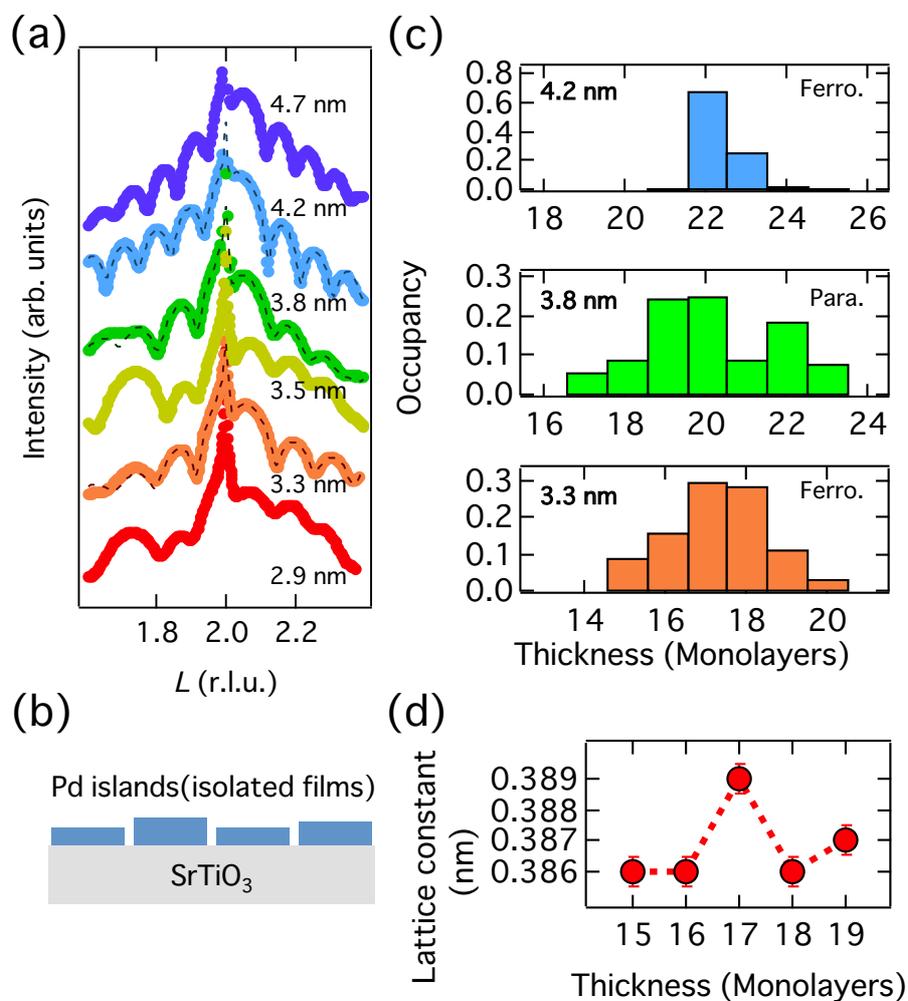


図 5.8: (a) SrTiO₃ 基板上の Pd(100) 超薄膜における 00 rod X 線 CTR 散乱プロファイルの膜厚依存性. 破線はシミュレーションより求められたデータを示す. (b) Pd(100) 超薄膜の概念図. (c) 膜厚 4.2, 3.8, 3.3 nm の Pd(100) 超薄膜における膜厚分布. (d) 膜厚 3.3 nm の Pd(100) 超薄膜における格子定数のアイランド (膜厚) 依存性.

ターとしたフィッティングを実施した。

図 5.8 (c) に XRR の peak/valley 強度比の大きい強磁性的な膜である 3.3, 4.2nm の試料および、Peak/Valley 比の小さい常磁性的な膜である 3.8 nm の試料における膜厚分布のヒストグラムを求めた結果を示す。常磁性的な膜では試料中の膜厚の分散が非常に大きく、構造が不均一であることが示された。一方で、強磁性的な膜は膜厚分散が小さく、非常に均一な膜が製膜されていることが示された。加えて、強磁性的な膜である 3.3 nm の試料について格子定数の膜厚依存性を調べたところ、膜厚の中心値である 17 原子層において格子定数の膨張が観測された [図 5.8 (d)]。この結果は、Pd(100) 超薄膜に強磁性が発現すると膜構造の安定化が生じフラットな膜が形成され、加えて格子定数の自発的な膨張が生じることを示唆する。

5.3.2 第一原理計算による構造と磁性の関係の検討

図 5.9 (a) および (b) に、第一原理計算より求めた Pd(100) における磁気モーメントの膜厚依存性、表面エネルギーの膜厚依存性をそれぞれ示す。表面エネルギー E_{surf} は、スラブの全エネルギーを E_{tot} 、スラブ中の Pd 原子の数を n_s 、バルク Pd の計算より得られた Pd 原子 1 つあたりの全エネルギーを E_b として、

$$E_{surf} = \frac{E_{tot} - n_s E_b}{2} \quad (5.1)$$

と定義して算出した。表面エネルギーは結晶が連続性を破り表面を形成した際に生じるエネルギーである。よって、表面エネルギーが小さければ、超薄膜の結晶成長において平坦な表面が形成されやすくなる。図 5.9 (b) 中に、Pd 中にスピン偏極が生じないと仮定したパラ磁性 Pd(100) の表面エネルギーを青線で示す。また、図 5.9 (c) に量子井戸誘起強磁性が生じる Pd の表面エネルギーからパラ磁性を仮定した際の表面エネルギーを差し引いた値を示す。Pd(100) が強磁性を発現する膜厚で表面エネルギーが減少していることが分かる。特に、Pd の磁気モーメントの大きい 4 原子層および 9 原子層では、強磁性の発現により近傍の膜厚の常磁性 Pd よりも表面エネルギーが顕著に減少している。これは、膜成長の際に強磁性を発現する膜厚を持つ Pd アイランドが、近傍の膜厚の常磁性のアイランドと比較して形成されやすくなることを意味する。これは強磁性 Pd において平坦で一様な膜厚の構造が形成されることを示す実験結果をよく説明する。

Stoner 理論の観点からは、 $D(\epsilon_F)$ が増大した際に交換分裂による運動エネルギーの増大分よりも交換エネルギーの減少による利得が大きくなれば強磁性への転移が生じる。Pd ではフェルミエネルギーに $4d$ 電子のシャープな状態密度が存在しており、他の遷移金属と比較して $D(\epsilon_F)$ が大きい状態にある。量子井戸状態により $D(\epsilon_F)$ が増加した場合、Stoner criterion が満たされるならば、強磁性が発現することで系にエネルギー利得が生じる。よって今回の Pd(100) 超薄膜では、強磁性の発現に伴うエネルギー利得が Pd の表面エネルギーを減少させ、膜質の向上を引き起こしたと考えられる。このような、量子閉じ込めに伴う電子状態の変化により平坦な金属膜が生成される現象は electronic growth として知られており [63]、今回の我々の実験で観測された現象は、磁気転移により引き起こされた electronic growth と言える。

実験で観測された強磁性を有するアイランド構造の安定化は前述の通り Stoner 理論を基にして説明可能であるが、強磁性の発現に伴って生じる 0.8% もの格子歪みは説明されない。ところで、格子歪みは量子井戸状態と同様に遷移金属の $D(\epsilon_F)$ に影響を与えうる要因であり、格子定数の増大は d バンドのエネルギーに対する状態密度の形状をシャープにする。図 5.9 (d) に量子井戸状態にある 10 原子層の Pd(100) 超薄膜における状態密度の面直方向格子定数依存性の計算結果を示す。格子膨張に伴いフェルミエネルギー付近の状態密度、すなわち $D(\epsilon_F)$ が増大する。この計算結果より、Pd(100) 超薄膜では強磁性の発現に伴う格子膨張により Pd の $D(\epsilon_F)$ が増大することが示された。Stoner criterion は系の $D(\epsilon_F)$ が磁気状態を決定するといった理論であったが、本結果は逆に磁気相転移が生じることで $D(\epsilon_F)$ に変調が加わる機構の存在を示唆する。

ここで磁気転移と自発歪みの関係を電子論の観点から議論するために、量子井戸誘起強磁性が生じている 15 原子層の Pd(100) スラブに対し、面直方向格子定数の磁気モーメント依存性を調べた [5.9 (e)]。自発磁化が小さい状態では非磁性状態と格子定数が変化しない。一方で、実験値である $0.6\mu_B/\text{atom}$ の自発磁化が生じる場合には、非磁性状態と比較して 0.3 % の格子定数の膨張が生じる。これは、巨大な交換分裂が生じる際に系が自発的に歪みを生じさせることで $D(\epsilon_F)$ を変調させること、すなわち Stoner 理論の逆効果の存在を示唆する。

交換分裂が生じると、マジョリティスピンを有する電子の運動エネルギーが増加する。格子を自発的に膨張しバンドの幅を縮めることは高い運動エネルギーを有す

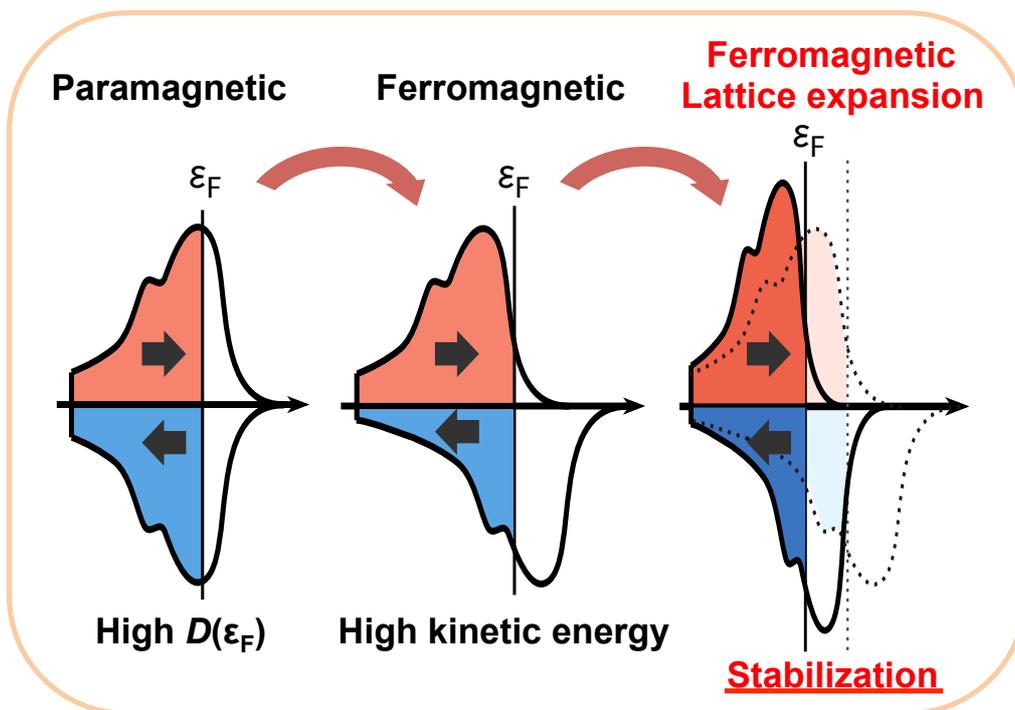


図 5.10: 強磁性の発現に起因した自発的な格子歪の発現機構の概念図.

る電子数を減少させ、交換分裂による運動エネルギーの増大を抑制する。このような磁性の発現に伴う $D(\epsilon_F)$ の自発的な変調が Pd の強磁性化に伴う自発歪みを誘発していると予想される。このプロセスの概念図を図 5.10 に示す。

Stoner 理論の観点では $D(\epsilon_F)$ の増大は強磁性状態が非磁性状態と比較してより安定になることを意味する。よって、強磁性 Pd(100) 超薄膜に生じた自発歪みは、Pd が強磁性状態を自ら安定化させるものであると解釈できる。

代表的な強磁性遷移金属である Fe について、古くから自発的な格子歪みによる磁気状態の安定化が予測されていた [99, 100, 101]。過去に行われた密度汎関数計算では、強磁性の出現に伴いバルク bcc Fe の格子定数が 2 % 膨張し、その格子膨張に伴う電子状態の変化が磁気状態を自発的に安定させることが報告されている。本研究では、量子井戸誘起強磁性を発現する Pd(100) を用いた系統的な実験により、この理論的な予測を立証したものであると言える。通常、系の磁気的な変化により生じる歪みは磁歪と呼ばれ、その起源は磁気モーメント同士の双極子相互作用、微小歪みによる電子のエネルギーの変化、また f 電子系では歪みによる電子軌道の変化

が主であると考えられているものの、これらの効果は強磁性転移に伴う数 % にもおよぶ歪みを説明できない。よって、今回明らかになった金属における強磁性転移に伴って生じる歪み、すなわち Stoner 理論の逆効果は、新しい形の磁歪の存在を示唆するものであると考えられる。

5.4 まとめ

本章において、量子井戸誘起強磁性が生じる Pd(100) 超薄膜について構造の膜厚依存性、すなわち磁性依存性を議論した。量子井戸状態により Pd(100) に自発磁化が生じる際、同時に Pd の表面エネルギーに利得が生じることで構造が安定化することが観測された。また、Pd は強磁性に転移する際、自発的な格子膨張を生じることで電子状態を安定化させていることを明らかにした。本結果より、遷移金属における磁性 - 量子井戸状態 - 歪みの三要素の相互関係により磁気状態が決定されるメカニズムが存在することが示唆され、この発見が他の磁性材料に拡張されることで、電子構造エンジニアリングによる材料の磁気機能のデザインが可能となることが期待される。

第6章 結論

本研究の遂行により、 SrTiO_3 基板上的 Pd(100) 超薄膜中に量子井戸状態により強磁性が誘起されることが実験的に示された。以下に本研究より得られた知見を「Pd(100) 超薄膜の結晶成長」、「Pd(100) 超薄膜の磁気特性」、「強磁性の発現による Pd(100) 超薄膜の結晶構造の変化」の3つの観点に注目し、まとめる。

Pd(100) 超薄膜の結晶成長

三段階成長法により、テラス幅 200 nm 程度のステップ-テラス構造を有する $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板に (100) 配向した Pd 超薄膜が作製されることが明らかになった。 SrTiO_3 基板には結晶性の高い原子層単位で平坦な Pd(100) ドメインがエピタキシャル成長し、そのドメインサイズが 100 - 300 nm 程度であると見積もられた。また、膜厚 2.9 nm 以上であれば、Pd(100) におけるドメインの平均膜厚を原子層単位で制御することが可能であることが分かった。

Pd(100) 超薄膜において強磁性発現に伴いエネルギー利得が生じ、それより系の表面エネルギーが減少することで強磁性 Pd(100) 超薄膜では膜厚の分散が小さく一様な構造の膜が形成される。この結果より、強磁性化に起因した電子状態の変化が結晶成長に影響を与えることが明瞭に示され、磁性版 electronic growth という新しい結晶成長方式の存在が示唆された。

Pd(100) 超薄膜の磁気特性

$\text{SrTiO}_3(100)$ 基板にエピタキシャル成長した膜厚 2.9 - 5.55 nm の Pd(100) 超薄膜は強磁性を発現した。その磁化の大きさは膜厚に依存して振動し、その周期がバルク Pd のフェルミ面から予想される量子井戸状態の振動周期と完全に一致した。加え

て、基板の構造相転移を用いて Pd/SrTiO₃ 界面の構造を劣化させると、Pd(100) 超薄膜中の強磁性が消失した。これらの実験より、Pd(100) 超薄膜に発現した強磁性が量子井戸状態による $D(\epsilon_F)$ の増大に起因していることが示され、その起源が Stoner 理論に基づいて説明されることが明らかとなった。Pd(100) 超薄膜に発現する強磁性のキュリー温度は 500 K 程度であると見積もられ、また磁化の大きさは最大で 0.61 μ_B/atom であった。これらは、典型的な 3d 遷移金属の強磁性体である Ni をも凌駕するものである。

Pd(100) 超薄膜に発現する強磁性の膜厚に対する振動現象について、実験より得られた磁気モーメントのピーク膜厚が計算から得られた値と比較して Pd 2 原子層程度異なっていた。これは量子井戸状態における位相蓄積モデルに基づく、薄膜/基板の界面に生じた散乱位相シフトの変化に起因するものであることが示唆された。本結果は堆積層である Pd の磁性を基板の状態を変化させることで変調することが可能であることを示しており、外場印加を用いた磁性制御技術の開発に新たな視点をもたらす。

強磁性の発現による Pd(100) 超薄膜の結晶構造の変化

Pd(100) 超薄膜に強磁性が生じる際、非磁性状態と比較して Pd の格子定数が 0.8 % 膨張することが明らかとなった。実験と第一原理計算の比較から、強磁性化に伴う格子膨張が交換分裂に伴う電子の運動エネルギーの上昇を抑制するために生じるものであることが示唆された。これは、強磁性の発現により遷移金属が自発的に電子状態を変調することを意味する。Stoner criterion では、系の $D(\epsilon_F)$ が決定されれば磁気状態が決まると議論されるが、本研究より得られた結果はその逆効果の存在を示唆する。加えて、バルク Pd において、格子定数の膨張は Pd を強磁性状態に近づける効果があることが古くから知られており、強磁性 Pd(100) 超薄膜に生じた自発的な歪みは Pd が自ら強磁性状態を安定に保つために生じたものであると言える。

以上の研究は、高品質な Pd(100) 超薄膜の作製手法を確立することで Pd(100) 超薄膜中に量子井戸状態に起因して発現する強磁性の存在を明瞭に示したものであり、これよりナノスケール Pd に発現する強磁性の起源が Stoner 理論の観点から系統的に説明された。加えて、膜厚分散の異なる Pd(100) 超薄膜を用いることで遷移金属

の電子状態と磁性の関係が構造の観点から系統的に議論され、それより従来の磁性理論であった Stoner 理論の逆のメカニズムの存在が示唆された。これらの発見は、磁性超薄膜における強磁性の起源の電子論的な理解を与え、金属ナノ構造の作り込みにより材料へ磁性を人為的に付加することができる可能性を与える。これらの結果が Pd のみならず他の遷移金属に応用されることより「磁性材料には Fe などの強磁性元素が含まれている」というこれまでの常識は覆り、「物質の磁気を自在に制御できる」という新しい常識が生まれうる。また、本研究の遂行により金属ナノ構造中の量子井戸状態 - 磁性 - 構造の三要素が密接に関係することが明らかとなった。この知見を基に、電場や歪みといった外場の印加により電子状態の制御を通じた金属ナノ薄膜の磁気状態の変調が原理に基づいて行われ、磁性スイッチングの物理が体系的に理解されるものと確信している。

謝辞

本研究は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程在学中に、同大学理工学部 佐藤徹哉教授の指導のもとに行ったものである。

本研究を遂行するにあたり絶えずご指導ご助言をいただきました、慶應義塾大学理工学部 佐藤徹哉教授に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり貴重なご意見をいただきました、慶應義塾大学理工学部 近藤寛教授に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり貴重なご意見をいただきました、慶應義塾大学理工学部 今井宏明教授に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり貴重なご意見をいただきました、慶應義塾大学理工学部 栄長泰明教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたりご指導ご助言をいただきました、島根大学総合理工学部 影島博之教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり HiSOR での実験に全面的にご協力いただきました、広島大学放射光科学研究センター 島田賢也教授、澤田正博准教授、Eike F. Schwier 助教に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり SPring-8 での構造解析実験に全面的にご協力いただきました、高輝度光科学研究センター 田尻寛男博士に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり放射光の利用に関して親身になって相談に乗って下さり、また貴重なご意見をいただきました、あいちシンクロトロン光センター 渡辺義夫博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり Pd(100) における磁化の温度依存性測定に全面的にご協力いただきました、東北大学大学院工学研究科 小川智之助教に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり共同研究者という立場から実験や結果の解析に関してご指

導ご助言をいただきました、京都大学原子炉研究所 大場洋次郎助教に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたりご指導ご助言をいただきました、東北大学金属材料研究所 井口亮助教に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたりご指導ご助言をいただきました、原子力研究開発機構 廣井孝介博士に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり評価装置を利用する際に御協力をいただきました、慶應義塾大学理工学部中央試験所 三谷智明氏ならびにスタッフの皆様に深く感謝します。

本研究の遂行にあたり、超高真空技術に関して貴重なご助言をいただきました、アドキャップバキュームテクノロジー株式会社代表取締役 青島国広氏に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたりご指導ご助言をいただきました、東京大学大学院工学系研究科附属光量子科学研究センター 篠原康博士、京都大学理学部 高田智史博士に深く感謝いたします。

HiSOR における放射光実験の際に実験に全面的にご協力いただきました、広島大学放射光科学研究センターの学生みなさまに深く感謝いたします。

計算技術の習得の際に全面的にご協力いただきました、島根大学影島研究室の学生みなさまに深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり研究室においていつも貴重なアドバイスなどをいただきました、佐藤・太田・牧研究室の先輩・同輩・後輩みなさまに深く感謝いたします。

X線磁気円二色性実験は、広島大学放射光科学研究センターの承認 (No. 13-B-10, 13-B-42, 15-B-8, 15-B-24, 16AG021) を受け、BL-14 において行われました。表面 X線回折実験は、高輝度光科学研究センターの承認 (No. 2014A1675, 2015A1775, 2015B1689) を受け、SPring-8 BL13XU において行われました。本研究における第一原理計算は、東京大学物性研究所大型計算機室の施設を利用して行われました。本研究は、JSPS 科研費 No. 24310093, 15J00298, 15H01998 の助成を受けて遂行されたものです。著者は、JSPS 特別研究員 DC1 の支援を受け、本研究を実施しました。

参考文献

- [1] M. Weisheit *et al.*, *Science* **315**, 349 (2007).
- [2] T. Maruyama *et al.*, *Nat Nano* **4**, 158 (2009).
- [3] E. Y. Tsybal, *Nat Mater* **11**, 12 (2012).
- [4] K. Shimamura *et al.*, *Applied Physics Letters* **100**, 122402 (2012).
- [5] T. Taniyama, E. Ohta, and T. Sato, *Europhysics Letters* **38**, 195 (1997).
- [6] E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **154**, 656 (1936).
- [7] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).
- [8] A. M. N. Niklasson, S. Mirbt, H. L. Skriver, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **56**, 3276 (1997).
- [9] S. C. Hong, J. I. Lee, and R. Wu, *Phys. Rev. B* **75**, 172402 (2007).
- [10] S. Aihara, H. Kageshima, T. Sakai, and T. Sato, *J. Appl. Phys.* **112**, (2012).
- [11] Y. Oba *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 134024 (2008).
- [12] 芳田圭, 磁性 (岩波書店, 1991).
- [13] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **16**, 255 (1977).
- [14] 望月和子, 固体の電子状態と磁性 (大学教育出版, 2003).
- [15] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **39**, 471 (1989).
- [16] H. Chen, N. E. Brener, and J. Callaway, *Phys. Rev. B* **40**, 1443 (1989).

- [17] A. Östlin *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 155152 (2016).
- [18] J. Redinger, S. Blügel, and R. Podloucky, Phys. Rev. B **51**, 13852 (1995).
- [19] Y. Oba *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 044711 (2009).
- [20] Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, Phys. Rev. B **78**, 224417 (2008).
- [21] 大場洋次郎, *Pd* ナノ微粒子内のひずみに起因する強磁性に関する研究, PhD thesis, 慶應義塾大学理工学部, 2009.
- [22] P. K. Kulriya *et al.*, Applied Physics Letters **96**, 053103 (2010).
- [23] M. J. Zhu, D. M. Bylander, and L. Kleinman, Phys. Rev. B **42**, 2874 (1990).
- [24] S. Blügel, Phys. Rev. Lett. **68**, 851 (1992).
- [25] S. Blügel, Phys. Rev. B **51**, 2025 (1995).
- [26] S. Mirbt, B. Johansson, and H. L. Skriver, Phys. Rev. B **53**, R13310 (1996).
- [27] J. E. Ortega and F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **69**, 844 (1992).
- [28] J. E. Ortega, F. J. Himpsel, G. J. Mankey, and R. F. Willis, Phys. Rev. B **47**, 1540 (1993).
- [29] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310**, 2180 (2007).
- [30] Y. Sun, J. D. Burton, and E. Y. Tsympal, Phys. Rev. B **81**, 064413 (2010).
- [31] C. Rau, Applied Physics A **49**, 579 (1989).
- [32] R. L. Fink, C. A. Ballentine, J. L. Erskine, and J. A. Araya-Pochet, Phys. Rev. B **41**, 10175 (1990).
- [33] C. Liu and S. D. Bader, Phys. Rev. B **44**, 12062 (1991).
- [34] N. V. Smith, Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985).

- [35] J. E. Ortega, F. J. Himpsel, G. J. Mankey, and R. F. Willis, *Surface Review and Letters* **04**, 361 (1997).
- [36] N. V. Smith, N. B. Brookes, Y. Chang, and P. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **49**, 332 (1994).
- [37] I. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 125325 (2001).
- [38] T.-C. Chiang, *Surface Science Reports* **39**, 181 (2000).
- [39] D. M. Edwards, J. Mathon, R. B. Muniz, and M. S. Phan, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 493 (1991).
- [40] D. M. Deaven, D. S. Rokhsar, and M. Johnson, *Phys. Rev. B* **44**, 5977 (1991).
- [41] M. Jałochowski, M. Hoffman, and E. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4227 (1996).
- [42] Y. Guo *et al.*, *Science* **306**, 1915 (2004).
- [43] J. Li, M. Przybylski, F. Yildiz, X. D. Ma, and Y. Z. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 207206 (2009).
- [44] U. Bauer and M. Przybylski, *Phys. Rev. B* **81**, 134428 (2010).
- [45] L. Szunyogh *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 14036 (1997).
- [46] U. Bauer, M. Dabrowski, M. Przybylski, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **84**, 144433 (2011).
- [47] M. Dabrowski *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 067203 (2014).
- [48] C. Wurch *et al.*, *Nature* **389**, 937 (1997).
- [49] P. Segovia, E. G. Michel, and J. E. Ortega, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3455 (1996).
- [50] S. Manna *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 134401 (2013).
- [51] S. Manna, M. Przybylski, D. Sander, and J. Kirschner, *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 456001 (2016).

- [52] M. Cinal and D. M. Edwards, Phys. Rev. B **57**, 100 (1998).
- [53] M. Cinal, Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 901 (2001).
- [54] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **2**, 883 (1970).
- [55] S. K. Saha, S. Manna, M. Przybylski, V. S. Stepanyuk, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **90**, 081404 (2014).
- [56] T. Niizeki, N. Tezuka, and K. Inomata, Phys. Rev. Lett. **100**, 047207 (2008).
- [57] A. R. Smith, K.-J. Chao, Q. Niu, and C.-K. Shih, Science **273**, 226 (1996).
- [58] K. Budde, E. Abram, V. Yeh, and M. C. Tringides, Phys. Rev. B **61**, R10602 (2000).
- [59] P. Czoschke, H. Hong, L. Basile, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **91**, 226801 (2003).
- [60] W. B. Su *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5116 (2001).
- [61] Y. Liu, T. Miller, and T. C. Chiang, Journal of Physics: Condensed Matter **23**, 365302 (2011).
- [62] A. Gray, Y. Liu, H. Hong, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. B **87**, 195415 (2013).
- [63] Z. Zhang, Q. Niu, and C.-K. Shih, Phys. Rev. Lett. **80**, 5381 (1998).
- [64] Y. Chen, M. W. Gramlich, S. T. Hayden, and P. F. Miceli, Phys. Rev. Lett. **114**, 035501 (2015).
- [65] A. E. Ribbe, Instrumentation Science and Technology **34**, 501 (2006).
- [66] C. V. Thompson, J. Floro, and H. I. Smith, J. Appl. Phys **67**, 4099 (1990).
- [67] J. Van Der Merwe, Interface Science **1**, 77 (1993).
- [68] T. Wagner, G. Richter, and M. Ruhle, J. Appl. Phys. **89**, 2606 (2001).

- [69] M. Kawasaki *et al.*, Science **266**, 1540 (1994).
- [70] M. Sawada, T. Ueno, T. Tagashira, H. Namatame, and M. Taniguchi, AIP Conf. Proc. **1234**, 939 (2010).
- [71] M. A. Tomaz *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1359 (1998).
- [72] <https://azuma.nims.go.jp/software/phase>.
- [73] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [74] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [75] Z. W. Lu, S.-H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B **44**, 10470 (1991).
- [76] K. Yoshimatsu *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 115308 (2013).
- [77] C. Park, Y. Seo, J. Jung, and D.-W. Kim, J. Appl. Phys. **103**, 054106 (2008).
- [78] S. Chang and P. A. Thiel, J. Chem. Phys. **88**, 2071 (1988).
- [79] D. Kolthoff, D. Jürgens, C. Schwennicke, and H. Pfnür, Surface Science **365**, 374 (1996).
- [80] F. F. Y. Wang and K. P. Gupta, Metallurgical Transactions **4**, 2767 (1973).
- [81] M. Egilmez, M. M. Saber, I. Fan, K. H. Chow, and J. Jung, Phys. Rev. B **78**, 172405 (2008).
- [82] R. Loetzsch *et al.*, Applied Physics Letters **96**, 071901 (2010).
- [83] V. K. Vlasko-Vlasov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2239 (2000).
- [84] F. He *et al.*, Applied Physics Letters **83**, 123 (2003).
- [85] F. He *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 235405 (2004).
- [86] V. M. Kaganer and K. K. Sabelfeld, Phys. Rev. B **80**, 184105 (2009).
- [87] A. Guiner, *X線結晶学の理論と実際* (理学電気株式会社, 1967).

- [88] 金原粲 (監修), 薄膜の評価技術ハンドブック (株式会社テクノシステム, 2013).
- [89] 坂田修身, 日本結晶学会誌 **55**, 171 (2013).
- [90] 稲葉克彦, 九州大学中央分析センターニュース **30**, 1 (2011).
- [91] 原田仁平, 日本結晶学会誌 **32**, 213 (1990).
- [92] D. Sayre, Acta Crystallographica **5**, 843 (1952).
- [93] J. Miao, D. Sayre, and H. N. Chapman, J. Opt. Soc. Am. A **15**, 1662 (1998).
- [94] J. R. Fienup, Opt. Lett. **3**, 27 (1978).
- [95] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz, and D. Sayre, Nature **400**, 342 (1999).
- [96] T. Shirasawa, M. Ohyama, W. Voegeli, and T. Takahashi, Phys. Rev. B **84**, 075411 (2011).
- [97] T. Shirasawa, J. Tsunoda, T. Hirahara, and T. Takahashi, Phys. Rev. B **87**, 075449 (2013).
- [98] O. Sakata *et al.*, Surface Review and Letters **10**, 543 (2003).
- [99] M. Shiga and Y. Nakamura, Journal of the Physical Society of Japan **26**, 24 (1969).
- [100] M. Ekman, B. Sadigh, K. Einarsson, and P. Blaha, Phys. Rev. B **58**, 5296 (1998).
- [101] S. Mankovsky *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 184108 (2013).

著者の寄与となる発表論文及び学会 講演

1. 定期刊行誌掲載論文 (主論文に関連する原著論文)

- (1) S. Sakuragi, T. Sakai, S. Urata, S. Aihara, A. Shinto, H. Kageshima, M. Sawada, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Sato “Thickness-dependent appearance of ferromagnetism in Pd(100) ultrathin films” *Physical Review B* **90**, 054411 (2014).
- (2) Shunsuke Sakuragi, Tomoyuki Ogawa, and Tetsuya Sato “Effect of the change in the interface structure of Pd(100)/SrTiO₃ for quantum-well induced ferromagnetism” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **423**, 453 (2017).
- (3) Shunsuke Sakuragi, Hiroo Tajiri, Hiroyuki Kageshima, and Tetsuya Sato “Spontaneous Distortion and Ferromagnetism Induced by Quantum-well States in Pd(100) Ultrathin Films” (submitted).

2. 定期刊行誌掲載論文 (その他の論文)

- (1) 佐藤龍, 櫻木俊輔, 石川創一郎, 水牧仁一郎, 佐藤徹哉 「表面修飾のない強磁性 Au ナノ粒子の磁氣的起源の研究」 SPring-8/SACLA 利用研究成果集 (accepted).

3. 国際会議論文 (査読付きの full-length papers)

- (1) Shunsuke Sakuragi*, Hiroo Tajiri, and Tetsuya Sato “Ferromagnetism in Pd(100) Ultrathin Films Enhanced by Distortion” *Proceedings of the 20th International*

Conference on Magnetism (Barcelona, Spain, 2015), Physics Procedia **75**, 1167 (2015).

4. その他の国際会議発表

- (1) S. Sakuragi* and T. Sato “Thickness Dependent Magnetism of Pd(100) Thin Films” The 12th Asia Pacific Physics Conference (Chiba, Japan, 2013).
- (2) S. Sakuragi*, M. Sawada, H. Namatame, M. Taniguchi and T. Sato “Magnetic properties of ferromagnetic Pd(100) thin films dependent on film thickness” The 18th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (Hiroshima, Japan, 2014).
- (3) Shunsuke Sakuragi*, Hiroo Tajiri, and Tetsuya Sato “Spontaneous distortion and ferromagnetism induced by quantum-well states in Pd(100) ultrathin films” 2016 Joint MMM-Intermag Conference (San Diego, U.S.A, 2016).
- (4) T. Sato* and S. Sakuragi “Manipulation of magnetism of nano-sized 4d and 5d transition metals” The 20th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (Hiroshima, Japan, 2016).
- (5) S. Sakuragi*, M. Sawada, S. Nakahara and T. Sato “XAS and XMCD study of Pd(100) and Fe/Pd(100) ultrathin films” The 20th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (Hiroshima, Japan, 2016).

5. 国内学会発表

- (1) 坂井智洋*, 櫻木俊輔, 影島博之, 佐藤徹哉 「Pd 超薄膜の磁性の層数依存性」日本物理学会 2012 年秋期大会 (横浜国立大学, 横浜, 2012).
- (2) 櫻木俊輔*, 坂井智洋, 佐藤徹哉 「(100) 配向した Pd 薄膜の膜厚に依存した磁性」日本物理学会第 68 回年次大会 (広島大学, 東広島, 2013).

- (3) 櫻木俊輔*, 佐藤徹哉, 沢田正博, 生天目博文, 谷口雅樹「強磁性を発現した Pd(100) 薄膜の膜厚に依存した磁性」第 37 回日本磁気学会学術講演会 (北海道大学, 札幌, 2013).
- (4) 櫻木俊輔*, 近藤剛, 佐藤徹哉, 沢田正博, 生天目博文, 谷口雅樹「(100) 配向した Pd 薄膜の膜厚に依存した磁性 II」日本物理学会 2013 年秋期大会 (徳島大学, 徳島, 2013).
- (5) 櫻木俊輔*, 新戸陽, 廣井孝介, 藏裕彰, 小川智之, 佐藤徹哉「表面吸着に伴う強磁性 Pd(100) 超薄膜の磁性の変化」日本物理学会第 69 回年次大会 (東海大学, 平塚, 2014).
- (6) 櫻木俊輔*, 田尻寛男, 佐藤徹哉「基板相転移に伴う強磁性 Pd(100) 超薄膜の磁性の変化」第 38 回日本磁気学会学術講演会 (慶應義塾大学, 横浜, 2014).
- (7) 櫻木俊輔*, 田尻寛男, 新井悠平, 石川創一郎, 河野真, 佐藤徹哉「Pd(100) 超薄膜に生じる基板に起因した歪みの磁性への影響」日本物理学会 2014 年秋期大会 (中部大学, 愛知, 2014).
- (8) 櫻木俊輔*, 小川智之, 田尻寛男, 佐藤徹哉「SrTiO₃ 上の Pd(100) 超薄膜の磁気特性と構造相転移の関係」日本物理学会第 70 回年次大会 (早稲田大学, 東京, 2014).
- (9) 櫻木俊輔*, 小川智之, 佐藤徹哉「基板相転移に伴う強磁性 Pd(100) 超薄膜の磁性の変化 II」第 39 回日本磁気学会学術講演会 (名古屋大学, 名古屋, 2015).
- (10) 櫻木俊輔*, 田尻寛男, 猪田康夫, 金井友宏, 中原翔太, 佐藤徹哉「強磁性 Pd(100) 超薄膜に生じた歪みの膜厚依存性」日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学, 吹田, 2015).
- (11) 櫻木俊輔*, 田尻寛男, 佐藤龍, 青木舜平, 糸谷良, 浦崎柊, 岡田克也, 影島博之, 佐藤徹哉「遷移金属超薄膜中に量子井戸状態に起因して生じた自発歪みと強磁性」日本物理学会第 71 回年次大会 (東北学院大学, 仙台, 2016).
- (12) 櫻木俊輔*, 影島博之, 田尻寛男, 糸谷良, 佐藤徹哉「遷移金属超薄膜中に量子井戸状態に起因して生じた自発歪みと強磁性 II」日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学, 金沢, 2016).

6. その他

- (1) 受賞 第8回 SPring-8 萌芽的研究アワード (高輝度光科学研究センター)
- (2) 受賞 日本磁気学会平成 28 年度学生講演賞 (日本磁気学会)

以上