

酸化鉄のスピン相転移を利用した新しい機能性材料の研究

Study on new thin film devices of iron oxide by using the spin phase transition

代表研究者 岡山大学工学部助手 藤井達生
Res. Assoc., Faculty of Engineering, Okayama Univ.
Tatsuo FUJII

The spin-flip transition in α -Fe₂O₃ is very unique and interesting properties for both technical and scientific reasons. The spins lying within the *c* plane are aligned along the *c* axis at the Morin temperature. And the transition is very sensitive to the fine structural parameters of α -Fe₂O₃. In the present study, well-crystallized epitaxial α -Fe₂O₃ films are deposited on α -Al₂O₃ single-crystalline substrates. Not only the transition temperature but also the spin axis are found to strongly depend upon the film orientation, probably due to anisotropic lattice strains caused by interactions with the substrate. For a (10.2)-oriented film the transition takes place at about 400 K, much higher than the Morin temperature of the free crystal (260 K), and the spin axis lying within the (10.2) plane above 400 K changes almost normal to the plane at room temperature and below. While a (00.1)-oriented film does not show any transition at least down to 2.5 K.

研究目的

酸化鉄 (α -Fe₂O₃) はコランダム型結晶構造を持つ反強磁性体であり、そのネール点は約 960 K であるが、その磁気構造は意外に複雑であり、室温以上では寄生強磁性を示すことが知られている。すなわちスピン軸が互いに完全な反平行ではなく、反対称相互作用によりわずかに角度をなすため弱い自発磁化が形成されている。しかし、モーリン点と呼ばれる約 260 K 以下で寄生強磁性は消失し、同時に、スピン軸が *c* 面内から *c* 軸方向に 90° 方向が変化する。このスピン相転移は現象論的に、磁気双極子異方性 (K_{MD}) と一イオン異方性 (K_{FS}) の均衡により説明される。すなわち K_{MD} は符号が負でありスピン軸を *c* 面内に向け、一方、正符号を持つ K_{FS} はスピン軸を *c* 軸方向に向ける。しかも K_{MD} や K_{FS} は共に結晶の微細な構造変化に対して敏感であり、その結果、スピン相転移は粒子径や不純物、圧力など様々な因子に大きく影響されることが知られている。

ところで薄膜の場合も、基板との相互作用の結果二次元的な歪みが生じ、それが転移に影響を及ぼすことが期待される。そこで本研究では、反応

性蒸着法を用いることによりサファイア (α -Al₂O₃) 単結晶基板上に α -Fe₂O₃ エピタキシャル成長膜を作製し、そのスピン相転移をメスバウア一分光法により観察した。 α -Al₂O₃ は α -Fe₂O₃ と等しい結晶構造を持つため、エピタキシャル成長が容易であり結晶性に優れた薄膜の成長が期待される。また、基板として異なる 3 種類の面方位 (00.1), (11.0), (10.2) を使用することにより、配向面すなわち結晶場での歪みの方向を変えることができると思われる。

通常、バルク試料は多結晶体で各々の粒子の結晶方向も区々であるため、全体としてスピン軸もばらばらの方向を向いており異方性は消失している。しかし、エピタキシャル膜は結晶方位が揃っており、スピン軸に異方性を持つ。すなわちスピン相転移の前後で試料中のスピン軸は一斉に 90° 回転し、その結果、試料中を通過する光子あるいは伝導電子との相互作用も変化することが期待される。またこのことは、スピン相転移を利用した初めての機能性材料への可能性を秘めていると思われる。

研究経過

酸化鉄薄膜の作製は、反応性蒸着装置を用いて行った。基板には α - Al_2O_3 単結晶の3種類の研磨面、(11.0), (10.2), (00.1)を用い、基板温度は723 Kとした。また蒸着に先立ち真空槽内を 2×10^{-5} Torr以下まで排気した後、酸素ガスを所定の真空度 7×10^{-4} Torrに達するまで導入し、金属鉄(99.98%)を抵抗加熱法により蒸発させた。この蒸着条件は我々が以前報告した酸化鉄薄膜の生成図に基づき、最も α - Fe_2O_3 のエピタキシャル成長に適した条件にある。また蒸着速度ならびに蒸着膜厚は水晶振動子膜厚計により計測し、それぞれ1 Å/sならびに1000 Åとした。そして最後に、得られた薄膜を空气中973 Kで1日間アニールした。薄膜の結晶性、配向性ならびに格子定数などの評価は、4軸回折計によるX線回折測定(Cu- K_α 線)により行った。

内部転換電子メスバウアー分光法(CEMS)は、14.4 keVの γ 線核共鳴吸収に続く脱励起過程で放出される内部転換電子やオーージェ電子を検出する分光法であり、薄膜試料の磁性や電子状態を非破壊に測定するのに最も適した測定法の一つである。なかでも電子の検出にガス比例計数管を使用する手法は、その検出効率が非常に高く、また装置も簡単なため広く使用されている。近年、五十棲らは比例計数管の計数ガスなどを工夫することにより、従来の室温近傍だけに限られていたその動作温度範囲を、1.75 Kから1100 Kまでと飛躍的に拡大することに成功した。そこで本研究においても新しい比例計数管を作製し、2.5 Kから673 Kの温度範囲でCEMS測定を行った。 ^{57}Co 線源の強度は1.1 GBqであり、入射 γ 線は試料膜面に垂直とした。またスペクトルの積算は1測定につき1~2日間行い、速度軸の基準として α -Feを用いた。ところで蒸着膜をアニールした結果、スペクトルはアニール前に比べよりシャープになり、またスピン相転移もより明確に現れた。

研究成果

得られた薄膜のX線回折測定を行った結果、 α - Al_2O_3 (11.0), (10.2), (00.1)単結晶基板上には各々 α - Fe_2O_3 (11.0), (10.2), (00.1)面のみが配向し

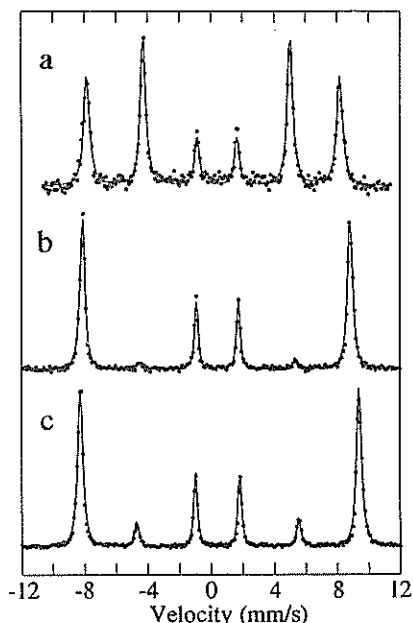


図1. α - Fe_2O_3 (10.2) エピタキシャル薄膜の代表的 CEMS スペクトルとその温度変化。測定温度は上から 421 K, 291 K, 6 K である。

ており、また面内方向においても基板の方位と全く等しい配向を示したことから、得られた薄膜は α - Fe_2O_3 エピタキシャル成長膜であることが分かった。ところで α - Fe_2O_3 は α - Al_2O_3 に比べ単位格子はやや大きく、ミスフィットは約 5.8% である。そのため界面での α - Fe_2O_3 / α - Al_2O_3 間の格子の整合性を保つため、 α - Fe_2O_3 の面内方向の格子定数はバルクに比べ縮んでいると予想される。しかし測定の結果は予想に反し、全ての薄膜に対して配向面には関係なく、面内方向の格子定数は約 0.5% 伸び、逆に成長方向に約 0.5% 縮んでいた。このような異方的な格子歪みは薄膜の磁気異方性に対し、特異な影響を及ぼすと考えられる。

図1に α - Fe_2O_3 (10.2) 薄膜の代表的な CEMS スペクトルを示す。スペクトルは反強磁性のため6本に磁気分裂しており、最小二乗法により内部磁場(HF)、四極子シフト(QS)およびピーク強度比(3:x:1)を求めた。ここでQSは、1本目のピークと2本目のピークとの間隔S1と5本目と6本目の間隔S2の差S1-S2で定義している。図2にそれらメスバウアーパラメータの温度依

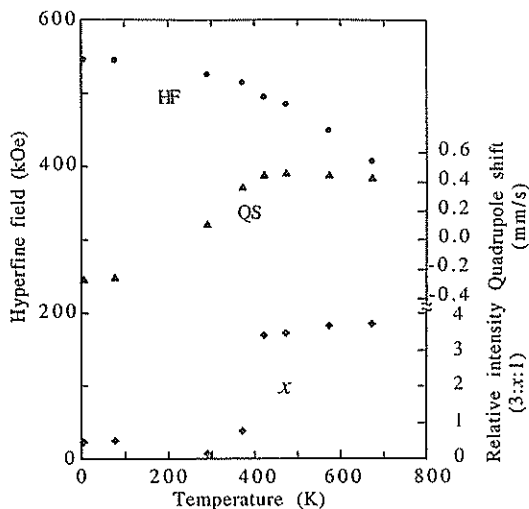


図2. 図1から求めた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10.2) エピタキシャル薄膜の内部磁場(HF), 四極子シフト(QS), ピーク強度比(x)の温度依存性.

存性をまとめてみた。最も特徴的な変化はピーク強度比のグラフに現れている。ピーク強度比は γ 線の入射方向とスピン軸とのなす角 θ の関数であり、 $x=4 \sin^2\theta/(1+\cos^2\theta)$ で与えられる。したがって371 Kで強度比が3:0:1すなわち $\theta=0^\circ$ 方向にあるスピン軸は、421 Kでは3:4:1すなわち $\theta=90^\circ$ 方向へと大きく 90° 変化しており、約400°C付近にスピン相転移が存在することを示唆している。しかしその転移温度はバルクに比べ非常に高く、しかもスピン軸の方向も(10.2)面内から垂直方向へとバルクとは異なった方向に変化している。

ところでX線回折測定により求めた格子定数は、バルク値と比較して a 軸は約0.4%わずかに伸びているのに対し、 c 軸は大きく約2.7%縮んでいる。Artmanらによると、 a 軸を伸長あるいは c 軸を圧縮するような格子歪みは $|K_{MD}|$ を減少させ、モーリン点を上昇させる。またバルク試料についての高圧実験から等方的に c 軸を2.7%圧縮した場合、モーリン点が425 Kに上昇することが報告されており、本研究と定量的にもほぼ一致している。しかしスピン軸が c 面あるいは c 軸方向からずれることへの報告例はなく、薄膜の面内方向と垂直方向で異なる異方的な格子歪みが

K_{FS} に影響を及ぼし、その結果スピン軸が変化したものと思われる。

次に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (11.0) 薄膜についても同様にCEMS測定を行った。291 Kにおいて3:0.7:1であったピーク強度比は78 Kでは3:3.4:1に大きく変化しており、この値は各々スピン軸が c 面内および c 軸方向にあると仮定した場合の計算値3:1.3:1と3:4:1にほぼ等しい。すなわち(11.0)配向膜では、ほぼバルクに等しい温度ならびにスピン軸でスピン相転移が生じていると考えられる。ところで四極子シフトQSもまた、スピン軸に関する知見を与える。すなわち一軸性の電場勾配を持つ結晶の場合、電場勾配の主軸(c 軸)とスピン軸のなす角を ϕ とすると $QS=-e^2qQ(3\cos^2\phi-1)/2$ であるから、モーリン点の上下で ϕ が 90° から 0° に変化するとQSの符号は反転しその大きさも2倍になるはずである。そこでQSに注目し低温相のスピン軸の方向を求めると、 $\phi=16.5^\circ$ となった。これは正にピーク強度比の測定値3:3.4:1を与える方向であり、したがって(11.0)配向膜の低温相のスピン軸は、正確には c 軸より 16.5° 傾いていると考えられる。

最後に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (00.1) 薄膜のCEMS測定の結果を示す。スペクトルは前述の(10.2)配向膜や(11.0)配向膜と同様、反強磁性による6本の磁気分裂成分よりなり、そのピーク強度比は291 Kにおいて3:4:1である。このことはスピン軸が膜面内、すなわち c 面内にあることを意味しており、バルクの高温相のスピン軸の方向に等しい。しかし極低温(2.5 K)まで冷却したにもかかわらず、そのピーク強度比は3:4:1のままであり、スピン相転移は観察されなかった。X線回折測定の結果、 c 軸長はわずかではあるが約0.4%縮んでおり、Artmanらの理論からはモーリン点は上昇するはずである。これは実験結果と矛盾しており、異方的な格子歪みが K_{FS} にも影響したためスピン相転移が消失したと考えられる。

今後の課題と発展

酸化鉄薄膜のスピン相転移温度並びにスピン軸方向は、配向面の違いにより大きく変化することが分かった。例えば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10.2) 薄膜は、バル

クに比べ高温の約 400 K で転移を示し、スピン軸は (10.2) 面内から垂直方向へと 90° 変化するが、一方の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (00.1) 薄膜は、極低温までスピン軸を c 面内に保ったまま転移を示さなかった。これらは薄膜特有の二次元的な格子歪みが原因であると考えられ、より精密に歪みを制御することができたなら、任意に転移温度やスピン軸をも制御することが可能になると思われる。しかし、格子歪みと磁気異方性（特に K_{FS} ）の関係は非常に複雑であり、この両者の関係を定量的に評価するためには、Artman らの現象論的説明では不十分であり、スピン軌道相互作用など量子論を加味した複雑な理論計算が必要であると思われる。

ところで酸化鉄は大きな屈折率 ($n \sim 3$) を持つ

ことから、3 次の非線型光学材料としても期待されている。非線型光学効果は電子系と電磁場との相互作用により生じるため、結晶中の磁気スピンもそれに当然影響を及ぼすはずである。したがって酸化鉄薄膜のスピン相転移の上下で非線型光学定数は変化し、温度、圧力、歪みなどによりそれを制御することによる新しい光デバイスへの応用が期待される。また薄膜に 2 価または 4 価の金属イオンをドーピングすることなどで電気伝導性を持たせることができるなら、磁気抵抗素子や圧力抵抗素子としての応用も考えられ、今後の発展が期待される。

発表論文リスト

- 1) "Spin-flip anomalies in epitaxial $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films by Mössbauer spectroscopy" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 投稿中.