

*発表内容中の図番号を修正しました。(2025年3月3日)

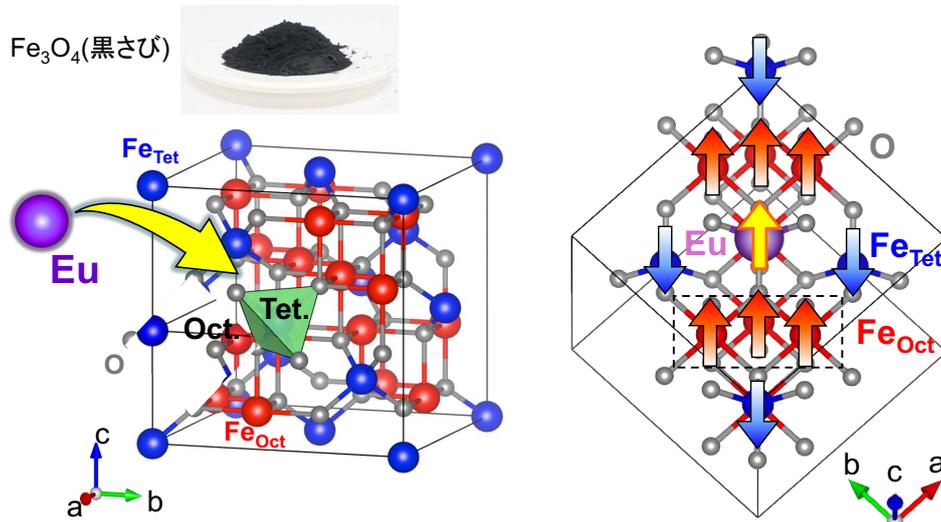
東京大学
高輝度光科学研究センター

希土類元素置換で酸化鉄（黒さび）の磁化増大に成功

——ありふれた磁石の性能向上のためのデザイン則を実証——

発表のポイント

- ◆ Fe_3O_4 に希土類元素を添加することにより飽和磁化を増大させることに成功した。
- ◆ Eu 置換 Fe_3O_4 結晶中で Eu と Fe イオンの電子スピンの室温で強磁性的に結合していることを確認し、同物質の磁化制御に関する理論予測を初めて実証した。
- ◆ スピントロニクス、触媒化学、医療などの幅広い分野における Fe_3O_4 の産業応用の更なる発展・開拓につながると期待される。



(左) Fe_3O_4 のスピネル型結晶構造と正四面体サイトへの Eu の導入 (右) 正四面体サイトの Fe を Eu で置換したときのスピンの配列。Eu と正八面体サイトの Fe のスピンの強磁性的に結合して磁化が増加する。

概要

東京大学大学院工学系研究科の関宗俊准教授、吉田博囑託研究員、田畑仁教授と高輝度光科学研究センターの山神光平テニュアトラック研究員を中心とする研究グループは、ありふれた磁石であるマグネタイト (Fe_3O_4 、黒さび) の磁化制御のための理論モデル・デザイン則の実証に世界で初めて成功しました。本研究では、希土類元素 Eu を添加した Fe_3O_4 単結晶薄膜の成長プロセスにおいて、成長速度を変化させることにより結晶中の Eu の置換サイトを緻密に制御し、 Fe_3O_4 のスピネル型結晶構造 (注 1) の副格子間 (正八面体-正四面体サイト間) の Eu の分布と磁気特性の相関を調べました。その結果、理論予測の通り、正四面体サイトの Fe を Eu で置換した薄膜において飽和磁化が増大することが分かりました。また、軟 X 線内殻吸収磁気円二色性 (XMCD) 実験 (注 2) により Eu と Fe が持つ電子スピンの強磁性的に結合していることを見出しました。これらの成果は、スピントロニクス分野だけでなく、医療、触媒化学や環境工学などの幅広い分野において Fe_3O_4 の産業応用を飛躍的に促進しうるものと期待されます。

発表内容

永久磁石であるマグネタイト (Fe_3O_4) は、地球上に豊富に存在する資源で生体内にも存在し、環境調和性と生体親和性を併せ持つ代表的な磁性酸化物です。そのため、 Fe_3O_4 はバイオ・スピントロニクス材料として大きく注目されており、環境・生体調和型デバイスへの応用に向けて、スピントロニクスだけでなく、医療、触媒化学、環境工学などの幅広い分野において長年に渡り精力的に研究が進められてきました。

近年、 Fe_3O_4 の更なる高次機能化に向けて、飽和磁化を増大させることが重要な課題となっています。これに対して、本研究グループの吉田博・東京大学大学院工学系研究科附属スピントロニクス学術連携研究教育センター嘱託研究員/大阪大学名誉教授らは、計算機ナノマテリアルデザイン手法を駆使して、 Fe_3O_4 のスピネル型結晶構造中の正四面体サイトの Fe を Eu で一部置換すると、3d-4f 混合電子系の相対論的量子効果による巨大スピン軌道相互作用 (注 3) と、局在した 3d-4f 電子間の強い交換相互作用 (注 4) の協奏効果によって、磁化が著しく増大することを世界に先駆けて予測しました。しかしながら、空隙が少ない正四面体サイトに大きなイオン半径を持つ Eu イオンを配置させることは極めて困難であり、このような Eu 置換 Fe_3O_4 単結晶は実現していませんでした。

本研究では、 Fe_3O_4 の単結晶薄膜の成長プロセスにおいて、成膜速度を変化させることにより、Eu の結晶中の分布の制御を試みました。成膜速度が低い場合は、熱平衡状態を保ちながら反応が進行する従来のバルク結晶成長の場合と同様に、空隙の大きな正八面体サイトに優先的に Eu が入りますが、成膜速度を極端に上げると、四面体サイトに Eu が入ることが分かりました。また、この正四面体の Fe を Eu で置換した薄膜 (Eu: Fe_3O_4 薄膜) は、理論的に予測された通り、 Fe_3O_4 薄膜よりも大きな飽和磁化を持つことが確認されました (図 1 (a))。さらに、大型放射光施設 SPring-8 BL25SU (注 5) での軟 X 線内殻吸収磁気円二色性 (XMCD) 実験により、この正四面体サイトの Eu と正八面体サイトの Fe の電子スピンの強磁性的に結合していることを明らかにしました (図 1 (b))。一方、電気特性を調べたところ、Eu: Fe_3O_4 薄膜は Fe_3O_4 薄膜とほぼ同じ電気抵抗率を示すことが分かりました。これは、Eu が添加されても、 Fe_3O_4 の主要な伝導機構である、八面体サイトの Fe 間の電子のホッピングが阻害されないことを示唆しています。さらに、Eu: Fe_3O_4 薄膜では Fe_3O_4 薄膜と同様に室温で異常ホール効果 (注 6) が観測されました (図 1 (c))。これは、伝導電子が室温で高いスピン分極率を持つことを示唆しており、スピントロニクス応用のために重要かつ必須の特性が得られていることを示しています。

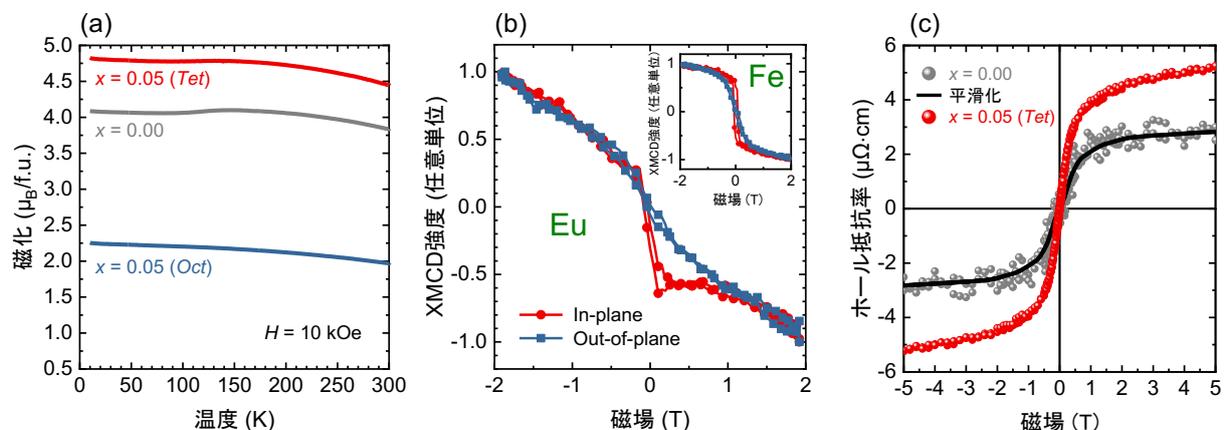


図 1 : Eu 置換 Fe_3O_4 薄膜の (a) 磁化の温度依存性、(b) 軟 X 線内殻吸収磁気円二色性の磁場依存性、(c) ホール抵抗率の磁場依存性。

以上の成果は、マグネタイト磁石の更なる高強度化や、マグネタイトを用いた化学触媒やスピントロニクス素子の飛躍的な機能向上の実現につながるものであり、さまざまな分野において極めて大きな波及効果をもたらすものと期待されます。

発表者・研究者等情報

東京大学大学院工学系研究科

附属スピントロニクス学術連携研究教育センター

吉田 博 嘱託研究員

兼：大阪大学 名誉教授

関 宗俊 准教授

兼：電気系工学専攻

小林 正起 准教授

兼：電気系工学専攻

バイオエンジニアリング専攻

田畑 仁 教授

兼：電気系工学専攻/附属スピントロニクス学術連携研究教育センター

山原 弘靖 特任准教授

高輝度光科学研究センター (JASRI)

分光推進室 動的分光イメージングチーム

山神 光平 テニユアトラック研究員

論文情報

雑誌名：Small

題名：Noncollinear Magnetism in Fe_3O_4 Induced via Site-Selective Rare-Earth Substitution Boosting Its Saturation Magnetization

著者名：Haining Li, Masaki Kobayashi, Sonju Kou, Md Shamim Sarker, E M K Ikbali Ahamed, Kohei Yamagami, Tetsuya Fukushima, Kaijie Ma, Shuting Ma, Takahito Takeda, Ryo Okano, M. Hussein N. Assadi, Hiroyasu Yamahara, Hiroshi Katayama-Yoshida, Hitoshi Tabata, and Munetoshi Seki*

DOI：10.1002/sml.202411133

URL：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202411133>

研究助成

本研究は、Beyond AI 連携事業による共同研究費、JST CREST (課題番号：JPMJCR2202)、AMED (課題番号：JP22zf0127006)、科研費「基盤研究 (S) (課題番号：20H05651)」、「挑戦的研究 (萌芽) (課題番号：22K18804)」、「学術変革領域研究 (A) (課題番号：23H04099)」、「基盤研究 (B) (課題番号：22H01952)」、「特別研究員奨励費 (課題番号：23KJ0418)」の支援により実施されました。放射光実験は、高輝度光科学研究センターの承認のもと、SPring-8 のビームライン BL25SU で XMCD の装置を用いて行われました (課題番号：2023B1539、2023B2427、2024A1479)。

用語解説

(注1) スピネル型結晶構造

立方晶系に属する結晶構造の一種。「発表のポイント」で示した図（左）、酸素イオンにより正四面体的に囲まれた金属イオンと正八面体的に囲まれた金属イオンからなる。

(注2) 軟 X 線内殻吸収磁気円二色性 (XMCD)

左・右円偏光を持つ軟 X 線に対する内殻吸収の強度差として定義される。原理的に元素及び電子軌道選択性を有し、その絶対値の大きさは対象元素の持つ磁気モーメントの大きさに比例する。さらに、内殻吸収遷移過程と XMCD の符号を考慮することで対象元素間の磁氣的相互作用の関係がわかる。

(注3) スピン軌道相互作用

相対論的効果によって生まれる、電子のスピン角運動量と軌道角運動量の相互作用のこと。

(注4) 交換相互作用

電子同士の位置を交換したときに生じる電子間の量子力学的相互作用のことであり、電子のスピン間に働く磁氣的相互作用を与える。

(注5) 大型放射光施設 SPring-8 BL25SU

理化学研究所が所有する兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す大型放射光施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っている。SPring-8 (スプリングエイト) の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来。SPring-8 では、放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。全 47 本のビームライン (BL) が稼働しており、その内、BL25SU は左・右円偏光軟 X 線の高速スイッチング技術により高感度な XMCD 実験が行えるビームラインである。

(注6) 異常ホール効果

導体に電流を流し、電流と垂直に磁場をかけると、磁場と電流それぞれに垂直な方向に起電力が生じる。これはホール効果と呼ばれている。磁性体などにおいて、外部磁場とは異なる要因で引き起こされるホール効果を異常ホール効果という。

問合せ先

(研究内容については発表者にお問合せください)

東京大学大学院工学系研究科
准教授 関 宗俊 (せき むねとし)

東京大学大学院工学系研究科 広報室

高輝度光科学研究センター (JASRI) 利用推進部 普及情報課