

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610086

研究課題名(和文) 軟X線MCD検知ESR法の開発と表面・界面磁性への応用

研究課題名(英文) Development of Soft-X-ray Dichroism Detecting ESR and Application to Surface-Interface Magnetism

研究代表者

野尻 浩之 (NOJIRI, Hiroyuki)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：80189399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：軟X線磁気円二色性を用いた磁化検出型の電子スピン共鳴装置の開発を行い、超高真空下において、電子スピン共鳴と全電子収量法によるXMCDの同時測定に成功した。共鳴における吸収量の絶対値を評価する装置を作成し、定量的な装置性能の評価を行った。Feの多結晶薄膜を用いた実験において、電子スピン共鳴によるXMCD信号の変化を検出する事に成功した。強度の評価から、表面での磁化反転の減少を見だし、酸化と表面固有現象の2つの可能性を検討した。一方、スピン密度の小さな錯体化合物等への応用では、感度の不足が判明し、変調型のXMCD検出法の必要性が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new magnetization-detecting type Electron Spin Resonance equipment by combining soft-X-ray magnetic dichroism and microwave resonant-cavities. For the estimate of the absolute sensitivity, we have also assembled a SQUID-ESR-equipment and evaluated the absolute value of the magnetization reversal in on-resonance states. We have succeeded in the observation of the XMCD signal change at the resonance state of a Fe-polycrystalline thin film. The XMCD signal change is found to be smaller than the estimated bulk magnetization reversal and the influence of the surface effect and/or the sample oxidization are examined. It is also turned out that the modulation detection is needed in XMCD measurement to suppress the baseline fluctuation, which limit the sensitivity of the system.

研究分野：磁性、磁気共鳴、強磁場物性

キーワード：磁性 表面 XMCD 強磁場 ESR

1. 研究開始当初の背景

電子スピン共鳴:ESR は、電磁波の吸収共鳴を利用した超高分解能の磁気分光法であり、磁性イオンの磁気状態評価、スピン波等の磁気励起解析、さらにはスピンのコヒーレント操作など、磁性研究の必須かつユニークなツールである。その感度の目安は、 10^{10} スピンと言われ、試料体積としては標準的なスピン密度を有する物質で数十 μm 角程度が目安となる。しかし、この感度では、物質の機能発現の重要な舞台である表面や界面磁性への応用は困難である。この制約を克服するため、電磁波そのものの吸収強度の観測に代えて、高感度化が期待されるマイクロカンチレバー法、光検出法、抵抗検出法、SQUID 検出法などの新しい ESR 手法開発も試みられてはいるが、原子層レベルの感度をもつ ESR システムの実現には至っていない。このような背景のもと、これまでにない斬新な発想による ESR 手法の開発が期待されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、磁化検出型の ESR の新しい手法として、原子層レベルでの検出が可能な超高感度性と元素・軌道選択的な検出という他にない特徴を有する軟 X 線磁気円二色性-Soft-X-ray Magnetic Circular Dichroism: SXMCD を用いた新しい磁化検出型 ESR 法の開発を行い、その原理を実証するとともに、表面とバルクの磁気共鳴の違いを研究し、今後の本格的な研究の先鞭を付ける事である。

SXMCD は、3d や 4f 等の磁気イオンにおいて、磁性を担う軌道を終状態とする内殻励起を利用した分光的な磁化測定方法であり、元素・軌道選択的な磁化測定が可能である事から、磁性体の研究の重要なツールとされている。また、SXMCD は軟 X 線の大きな吸収係数および励起により放出される電子の脱出深さのために、表面の数 nm 程度の領域を検出する表面敏感な手法でもある。

従って、SXMCD 検出型の ESR を実現出来れば、表面や界面における原子層レベルの磁性研究を可能にする革新的な ESR 法の利用が可能になる。また、原理面での興味として、ESR の選択則と SXMCD の選択則の相互関係により、信号帰属の面でも新しい知見を得る事が期待される。

SXMCD-ESR 実現のためには、超高真空中で動作する ESR 装置系を作成し、試料に電磁波を効率よく吸収させながら、同時に、XMCD 信号を、微弱な光電流により検出する事が必要となる。これらは、技術的に難易度が高いため、挑戦的萌芽研究の課題として、適切なものである。また、バルクと表面の違いを調べるためには、それらの ESR 吸収の差を調べる手法の開発も必要となる。

本研究課題の実現により、磁気デバイス、表面吸着系、界面電子系など、表面・界面における磁化とその動的な振る舞いの研究、さらには表面における磁気励起観測が可能に

なり、ナノスケール磁性体研究の飛躍が期待される。

3. 研究の方法と経過

本研究では、以下の(a)-(g)の課題を推進して来た。

(a) 軟 X 線ビームラインへの電磁波導入機構の設計、製作および試験

(b) 試料に電磁波の吸収共鳴を効率良く生じさせる空洞共振器等の開発

(c) XMCD の変化量の推定のための、ESR 吸収の絶対値の評価システムの制作

(d) 強磁性薄膜等の標準試料を用いた実証実験と装置の改良

(e) XMCD 信号の帰属と選択則の検討

(f) 表面・界面固有の ESR 信号や表面に依存した ESR 吸収の評価

(g) 本格的な装置立ち上げのための改良点の検討と指針の確立

(1) SXMCD-ESR 装置の開発と製作

実験は SPring8 の BL25 で行った。ESR に用いる周波数としては、ビームラインに設置された電磁石が 1.9 テスラまでの磁場を発生可能である事を考慮して主に 9 GHz までのベクトルネットワークアナライザと 35 GHz の Q バンドの 2 つを用いた。XMCD 測定では、磁場は X 線と平行に加えて、ヘリシティの異なる信号の差分を測定する。一方、ESR では、電磁波による高周波磁界は磁場と垂直な面内にある必要がある。これらを考慮して、ESR の空洞共振器としては TE₁₀₂ モードを用いることにした。TE₁₀₂ モードでは、共振器の中央に電磁波の磁場成分が集中し、この場所に試料を設置することで強度を強くすることが期待出来る。また X 線の導入のために、共振器中央に 1-2 mm 程度の穴をあけて、こちらから試料へ照射した。

XMCD 信号の測定には、標準的な方法である全電子収量法を用いた。この方法では、吸収により試料に生じた光電流を試料に電極を付けて計測する。このため、試料は空洞共振器内でガラスマイクロキャピラリーを用いて固定し、電極をキャピラリー内部に通すことで、試料背面から光電流を検出器へ導いた。空洞共振器は金属で出来ており、試料からの光電流を効率よく引き出すためには、その電位を制御してやる必要がある。このため、試料に付けた電極と空洞共振器は両方ともフローティング電位とし、独立に電位を制御出来る設計とした。また、電磁波の導入ラインである同軸ケーブルと導波管は共振器と直流的にデカップルさせた。

空洞共振器と導波管の素材は銅を用い、超高真空に対応出来るように、特殊な表面処理剤で表面処理をおこなった。電磁波導入用の同軸ケーブルは、通常の誘電体を用いたが、差動排気等により実験に必要な超高真空を達成出来た。また、Q 値を高くするためにおこなう共振器長の調整は真空中ではおこなわず、事前に他の磁石で測定して最適化する

方針とした。このための、予備実験は、100mm内径の大型超伝導磁石を用いて行い、電磁石と超伝導磁石では、導波管の導入方向が異なるため、空洞共振器との接合部分を交換して、試料と電磁波、外部磁場の相互関係を揃えて実験を行った。

作製した SXMCD-ESR 装置の概略図を図 1 に示す。X 線は、電磁石のポールピースの穴から入射され、空洞共振器のピンホールから導入される。光源の Gunn 発振器に変調を加えて、ロックインアンプで電磁波の吸収による通常の ESR を測定する。ESR プロブ部分は、マジックティーを用いたブリッジ方式により調整する。XMCD 信号は、ピコアンプメーターを通して検出する。

図 2 には、試料における電磁波、磁場、X 線の相互関係を示す。通常の ESR の条件と XMCD 測定条件を同時に満たす配置となっている。

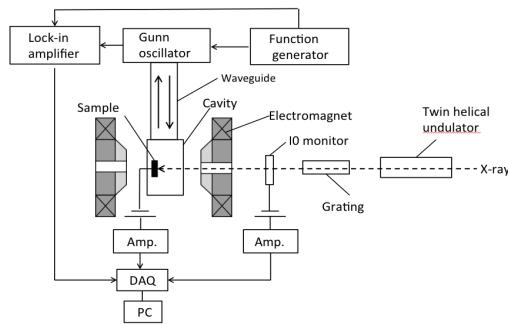


図 1 BL25 における測定系の概略図

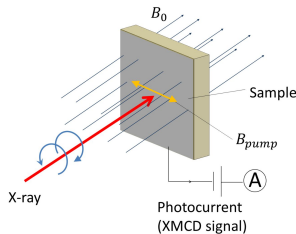


図 2 試料における電磁波、磁場、X 線の相互関係

実証試験の試料としては、稀釈により飽和磁化値を調整した YIG 薄膜、鉄の多結晶薄膜、鉄のワイヤーの三種類を用いた。強磁性体は吸収共鳴が強い点で、標準試料として適しているが、反磁場効果が大きいため工夫が必要である。実際の測定では、鉄薄膜が最も安定に ESR 信号を得ることが出来たが、面垂直に磁場を加えると共鳴磁場が高くなりすぎるために、磁場に対して斜めに傾けることで共鳴磁場を調整して測定を行った。これらの開発により、通常の ESR と XMCD を同時測定するプローブを製作することに成功した。

(2) ESR 吸収の絶対値の評価

バルクと表面における ESR の違いを考えるためには、両者の波形の違いと強度の違いの 2 つの側面を調べる必要がある。XMCD による ESR 信号を測定する場合は、磁化に比例する XMCD の絶対値を測定するために、強度の絶対値が自動的に得られる。これに対して、空洞

共振器では、ブリッジ法による測定のため、吸収により生じた磁化の反転量の絶対値を測定することが出来ない。そこで我々は、ESR 吸収の絶対値を測定出来る SQUID-ESR 装置を製作し、ESR 吸収の大きさを事前に評価した。SQUID-ESR では、SQUID による磁化で ESR を吸収する。我々は、既報の SQUID-ESR システムを参考にして PPMS に組み込む ESR 装置を立ち上げて、試料の吸収の強さの測定を可能にした。

4. 研究成果

図 3 に今回の装置により得られた SXMCD-ESR 信号の例を示す。1 テスラ付近に、電磁波で測定した通常の ESR 信号が見られるが、吸収のピークにおける磁化の反転の大きさは 10-20%程度と見積もられている。ここには示さないが XMCD スペクトルは、試料表面酸化の影響により Fe の酸化物が支配的なスペクトルとなっている。キャップによる表面保護はされているが、強度評価のために予備実験と同じ試料を用いざるを得なかったため酸化が進んだものと考えられる。

図 3 に示す信号は L_2 吸収端の 721.2 eV にエネルギーを固定し、マイクロ波の On と Off で測定したものである。零磁場付近で強磁性特有の鋭い立ち上がりが見られ、ヒステリシスは非常に小さい。高磁場領域の立ち上がりは酸化物等の影響の可能性がある。

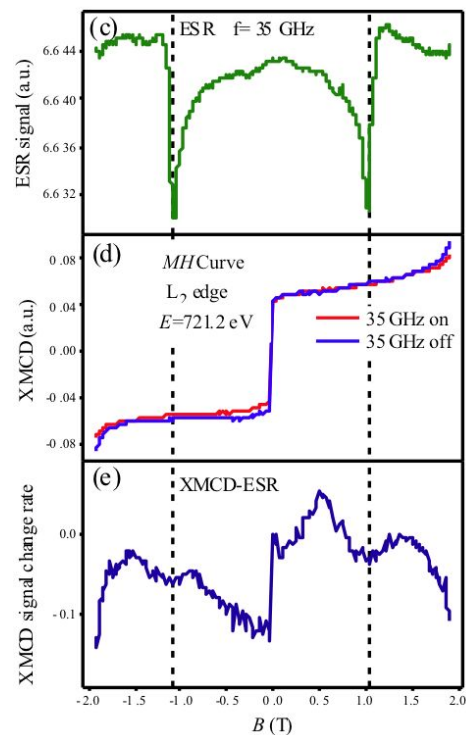


図 3 SXMCD-ESR 測定の例、(c)電磁波の吸収測定による通常の ESR 信号、(d)XMCD 信号の磁場変化、(e)XMCD 信号の ESR による吸収をマイクロ波の On-Off の差分として検出したもの。

マイクロ波の On-Off の差分を取ると吸収共鳴の信号が観測できる。その大きさは、磁化の約 2 %程度と評価出来た。この値は、マイ

ク口波の吸収から評価される磁化の反転量の 10-20 %となっており極めて小さいことがわかる。吸収波形に関しては、電磁波による直接吸収がローレンツ型であるのに対して、XMCD の吸収は幅が広くガウス型に見える。また、マイクロ波の差分には吸収以外の成分も重なっているが、これは掃引の間に XMCD 信号のベースがごくわずかにシフトするためである。

このように、今回、ESR と XMCD の同時測定系の開発に成功し、SXMCD-ESR 信号が 35 GHz 帯で初めて観測できた。これは、研究目的が達成出来た点で大きな意義のある成果である。バルクの ESR 信号と SXMCD-ESR 信号の強度の不一致については、表面酸化の影響と表面とバルクの磁気共鳴の違いの 2 つの可能性がある。この点に関しては、今後、酸化物バルクの磁気共鳴や SXMCD-ESR を行い、どちらであるか確認する必要がある。

本研究では、開発した装置の応用として、表面にデポジットした金属錯体の SXMCD-ESR も試みたが、残念ながら吸収が小さく、確定的な結果を得ることができなかった。しかし、その過程で対象試料の基礎物性の理解が進み、論文として出版がなされ、一定の成果となった。

今後の課題として、XMCD 信号の検出精度の向上があげられる。今回の結果から、酸化等の非本質的な影響も含めて、SXMCD-ESR 信号が全 XMCD 信号の数%と小さなものとなる可能性が判明した。そのため、通常の変調なしの MCD 測定では、実用性に問題があるが、XMCD の強度測定に変調法を導入すれば、一桁程度の精度の向上は容易である。変調法としては、チョッパの他ビームのパンチ構造を利用する方法があり、本萌芽研究の成果を受けた今後の本格的な研究展開において、検証実験が必要とされる。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (査読有り、計 2 件)

(1) S. Kang, H. Zheng, T. Liu, K. Hamachi, S. Kanegawa, K. Sugimoto, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, T. Nakamura, M. Nakano, M. L. Baker, H. Nojiri, 他 3 名, A Ferromagnetically Coupled Fe₄₂ Cyanide- bridged Nanocage, Nat. Commun. **6** (2015) 5955-1-6.
DOI: 10.1038/ncomms6955

(2) A. N. Ponomaryov, N. Kim, J. Hwang, H. Nojiri, J. van Tol, 他 6 名, Structural Tailoring Effects on the Magnetic Behavior of Symmetric and Asymmetric Cubane-type Ni Complexes, Chem. Asian J. **8** (2013) 1152-1159.
DOI: 10.1002/asia.201300054

[学会発表] (計 8 件)

(1) 国際会議 (6 件、うち招待講演 2 件)

S. Matsuzawa and H. Nojiri, Development of Magnetization Detecting Electron Spin Resonance Method, APS March Meeting,

2015.3.4, San Antonio (USA).

H. Nojiri and S. Matsuzawa, Development of Magnetization and XMCD Detection ESR, Joint Conference of Asia-Pacific EPR/ESR Symposium · International EPR(ESR) Society Symposium · the 53th The Society of Electron Spin Science and Technology, 2014.11.14, Todaiji Culture Center (奈良県・奈良市).

H. Nojiri and S. Matsuzawa, Fast Spin Reversal at Level Crossing and EPR Line Width, The 67th Fujihara Seminar: Real-time Dynamics of Physical Phenomena and Manipulation by External Fields:RTDYN2014, 2014.9.24, Grand Hotel New Oji (北海道・苫小牧市). (招待)

H. Nojiri, Multi-property Control in Charge Transfer Spin Crossover System, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets:ICMM2014, 2014.7.7, Saint Petersburg (Russia).

H. Nojiri, THz Electron Spin Resonance in Pulsed Magnets), The 3rd Russia- Japan-USA Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies:RJUS TeraTech2014, 2014.6.20, Buffalo (USA). (招待)

T. Tanaka, M. Baker, H. Nojiri and T. Ishida, Exchange Coupling of Rare-Earth-Radical Hetero-Spin Magnetic Clusters-ESR and Neutron Scattering Study, The 12th Asia Pacific Physics Conference:APPC2013, 2013.7.18, Makuhari Messe (千葉県・幕張市).

(2) 国内会議 (2 件)

松澤智, 野尻浩之, 磁化検出 ESR 法の開発, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014.9.7, 中部大学(愛知県・春日井市).

野尻浩之, M. L. Baker, 田中卓也, 松澤智, 鳴海康雄, 中村哲也, 佐藤治, XMCD と ESR による Fe₄₂ クラスターの巨大スピン基底状態の研究, 第 52 回電子スピンサイエンス学会年会:SEST2013, 2013.10.24, 大宮ソニックシティ(埼玉県・さいたま市).

[その他]

ホームページ等

磁気物理学研究室 HP

<http://www.hfpm.imr.tohoku.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

野尻 浩之 (NOJIRI Hiroyuki)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号 : 80189399

(2)研究分担者

なし ()