

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17496

研究課題名(和文) 磁場中その場光電子分光の開発

研究課題名(英文) Development of photoemission spectroscopy technique with applying magnetic field

研究代表者

保井 晃 (YASUI, Akira)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：40455291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：固体内部の電子状態解析が可能な硬X線光電子分光(HAXPES)を外部磁場印加条件下で測定可能にするための計測技術開発を行った。従来、磁場影響下での光電子分光は、光電子の放出角度が大きく曲げられ計測自体が困難であることから積極的に実施されてこなかった。光電子が高エネルギーであり、外場に強いHAXPESの利点を生かすとともに、試料からの漏洩磁場を磁気回路で低減させることで、永久磁石による0.4 Tの磁場印加下において磁性多層膜のHAXPES測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project is the development of hard x-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) technique with applying magnetic field. Photoemission spectroscopy measurements under the magnetic field had hardly been performed because the emission angle of the photoelectron is changed largely by the magnetic field, and the measurement is very difficult technically. Using the advantage of the high kinetic energy photoemission in HAXPES and the reduction of leakage field with magnetic circuit, a HAXPES measurement with applying 0.4 T magnetic field with permanent magnet has successfully been done for a magnetic multilayer sample.

研究分野：放射光科学

キーワード：光電子分光 磁気物性 スピントロニクス材料

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクス材料は、高密度記録媒体や、低消費電力・高速・大容量な次世代メモリ等への応用が期待されている。そのスピントロニクス材料には多様な磁性多層膜が用いられており、基礎研究が盛んに行われているが、特に、デバイス応用には各層間の磁氣的結合が重要であることから、層界面の磁化分布を解析する技術開発が必要とされていた。

光電子分光は物質の電子状態を調べる上で重要な実験手法である。特に、硬 X 線光電子分光(HAXPES)は従来の真空紫外領域や軟 X 線領域の光電子分光に比べ、光電子の運動エネルギーが圧倒的に高いという特徴から、物質深部(入射 X 線エネルギーが 8 keV のとき約 20 nm までの深さ領域)の電子状態を解析可能であり[1]、また、電場等の外場印加状態下における測定が可能である。このため、基礎物性研究のみならず、デバイス開発などの産業応用分野においても必要不可欠な研究ツールとして認識されている。

スピントロニクス材料を含む、磁性材料に対しては、HAXPES の高いバルク感応性を生かした HAXPES スペクトルの磁気円二色性(MCD-HAXPES)測定が有用である。その特徴は、磁性多層膜研究に広く用いられている軟 X 線吸収 MCD (特徴的検出深さ: 約 3 nm) に比べ、より内部の磁気情報を得ることができることである。したがって、酸化保護層等に埋もれた界面の磁性を調べることが可能であり[2]、より実デバイスに近い材料の解析が可能である。さらに、化学シフトや価数状態の検出に敏感であることから、化学結合状態と磁性を互に関連付けて解析することができる。

しかしながら、これまで、MCD-HAXPES の磁性材料への適用例はそれほど多くなく、特に、交換バイアスで磁化飽和が保たれている多層膜試料に限定されてきた。これは試料に外部磁場を印加することが困難であったためである。なぜなら、外部磁場や試料からの漏洩磁場により光電子の軌道が曲げられ、運動量が保存できないからである。

一方、バルク軟磁性材料に対しては、試料を額縁状(picture frame)に整形しコイルを巻くことで、試料に対して磁場を印加することが行われてきた[3]。これにより、試料を着磁でき、かつ、試料自体で磁気閉回路となることで漏洩磁場の発生を抑制している。しかしながら、試料サイズが大きい必要があるなど、測定試料に非常に大きな制限があった。最近、同様の光電子測定手法である軟 X 線励起光電子顕微鏡において、巨大な磁化を持つ、着磁済みネオジウム磁石試料を磁気回路に埋め込むことで、試料と磁気回路で閉磁路を作り、試料からの漏洩磁場を大きく減少させ、鮮明な磁区像を得ることに成功した [4]。そこで、HAXPES の光電子の運動エネルギーが高く、磁場の影響を受けにくいことに着目し、

任意試料を磁気回路に埋め込み閉磁路を作り、その磁気回路と磁場印加用電磁石を組み合わせることにより、磁場印加状態での MCD-HAXPES 測定が実現可能になると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、磁場印加状態における、任意試料に対するその場 HAXPES 計測を可能にする測定技術の確立を主目的とした。そのために、磁場印加用電磁石と磁気回路を組み合わせた試料ホルダーを作製し、試料に外部磁場を印加しながらも、漏洩磁界による光電子放出への影響を極力低減させ、HAXPES 測定を行うための技術開発を行った。試料に対する最大印加磁場は 0.5 T を目標とした。

3. 研究の方法

(1) 磁気回路の漏洩磁場による光電子への影響抑制効果の調査とネオジウム磁石中の主相結晶粒 粒界相界面の磁化分布解析

先行研究の軟 X 線励起光電子顕微鏡研究で示された、磁気回路の漏洩磁場抑制効果が HAXPES 測定においても有効かどうかを調べるために、純鉄製のリング型磁気回路に挟み込んだ残留磁化状態のネオジウム磁石に対する MCD-HAXPES 測定を行った。さらに、ネオジウム磁石の破断面に露出した、粒界相に覆われた 1 つの結晶粒に対して、角度分解 MCD-HAXPES 測定を行い、主相結晶粒と粒界相界面の磁化分布を調べた (図 1)。

ネオジウム磁石は、主に、Nd₂Fe₁₄B 結晶の主相結晶粒の他、ネオジウムリッチな粒界相などの微細組織で構成されるが、主相結晶粒と粒界相界面の磁化分布が明らかになっておらず、ネオジウム磁石の更なる保磁力向上を図る上で必要不可欠な磁化反転のピニング機構の理解は十分ではなかった。破断面に大きな径のビームを照射すると角度情報は平均化されてしまうため、平均粒径約 5 μm の 1 つの主相結晶粒にピンポイントに高輝度硬 X 線を照射し、角度分解 MCD-HAXPES を行う必要があった。

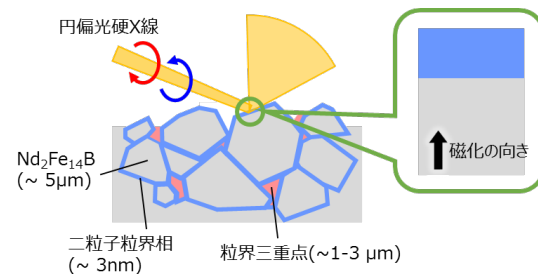


図 1 : ネオジウム磁石の MCD-HAXPES 測定の概要

試料には、Cu 0.1 at.% を添加した Nd-Fe-B 焼結磁石を用いた。バルク磁化測定によると、本試料の保磁力は 0.9 T、飽和磁化は 1.5 T である。Nd-Fe-B 焼結磁石は酸化しやすいため、超高真空チャンバー(P=7.0×10⁻⁷ Pa)内で破断

した後、酸化防止のため Ru を約 3 nm 蒸着した。測定目標結晶粒に対して精度よく硬 X 線放射光を照射するために、Pt ピンポイントマーカー (10 μm 角) を粒径約 8 μm の測定結晶粒の近傍に作製し、それを位置合わせの基準とした。試料の着磁は 7 T のパルスマグネットを使用した。巨大な磁化を持つ着磁済み Nd-Fe-B 焼結磁石試料の HAXPES 測定を行うために、純鉄製リング型磁気回路を製作し、それを HAXPES 測定用試料ホルダーにマウントした。

測定は SPring-8 BL47XU で行った。MCD-HAXPES 測定のために、ダイヤモンド移相子による入射 X 線の偏光切替を行った。また、結晶粒よりも小さいビーム径が必要であることから、Kirkpatrick-Baez(K-B)ミラーによる集光ビームを用いた。測定時のビーム径は縦：1.3 μm 、横：2.7 μm であった。光電子脱出角度 (TOA: Take Off Angle) を 60 度に設定したため、試料上でのビームフットプリントは縦 1.3 μm 、横：5.4 μm であった。入射光エネルギーは 7.94 keV、エネルギー分解能は約 300 meV にセットした。さらに、光電子捕集角度が約 ± 30 度の広角対物レンズを使用することにより、試料の位置を動かす必要が無く、精度の良い角度解測定が可能であった。

(2) 磁場印加状態におけるその場 HAXPES 計測技術の開発とそれを用いた磁性多層膜の解析

HAXPES において、磁気回路の有用性が確認されたことを受けて、純鉄製磁気回路と試料着磁用電磁石を組み合わせた専用試料ホルダーを製作し、最大 0.5 T の磁場印加状態におけるその場 HAXPES 計測技術の開発を行った。しかしながら、後述のとおり、電磁石による着磁が困難であったため、表面磁束密度 0.4 T のネオジム磁石による試料着磁を行うことができる試料ホルダーを製作し、開発実験を行った (図 2)。

測定試料には酸化防止層である Au で表面コーティングされた Fe/Pt/Fe 磁性多層膜を用いた。HAXPES 測定は SPring-8 BL09XU にて、入射光のエネルギー 7.94 keV、エネルギー分解能は約 250 meV の条件で行った。また、ダイヤモンド移相子による偏光切替を行った。

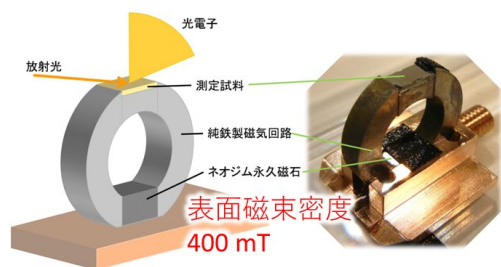


図 2：ネオジム磁石着磁による磁場印加その場 HAXPES 測定に用いた試料ホルダー

4. 研究成果

(1) 磁気回路の漏洩磁場抑制効果の調査と

ネオジム磁石中の結晶粒 粒界相界面の磁化分布解析

漏洩磁場により光電子の飛行軌道が偏向を受けると、光電子の捕集効率が低下する。磁気回路に囲まれた着磁済みネオジム磁石の測定において、偏向を補正するための光電子アナライザー付属の電子レンズ電圧をスキャンしたが、補正電圧が 0 の時、光電子強度が最大であった。これは、光電子放出過程において漏洩磁場の影響が無いことを意味する。つまり、HAXPES 測定においても、磁気回路の有用性を確認した。

それを受けて、破断面に露出した 1 結晶粒に対する角度分解 MCD-HAXPES 測定を行った。図 3 に Fe 2p 内殻光電子スペクトルを示す。(a)は TOA=84° ~ 90°、(b)は TOA=42° ~ 48° のスペクトルを平均したものである。ここで、TOA が大きいほど結晶粒深部からの寄与が大きい。深さ情報に直すと、(a)は表面から約 20 nm まで、(b)は約 14 nm までの寄与を積分したものである。(a)では、Fe 2p_{2/3} ピークにおいて、プラス円偏光とマイナス円偏光の光電子強度差、つまり、MCD 効果が大きい。(b)は MCD 効果が若干小さいことが分かる。このことは、粒界相の磁化が主相に比べ小さいことを意味する。さらに、TOA 依存性を詳しく調べることにより、主相結晶粒の磁化は粒界相との界面から深部に向けて大きくなることを示唆する結果が得られた。

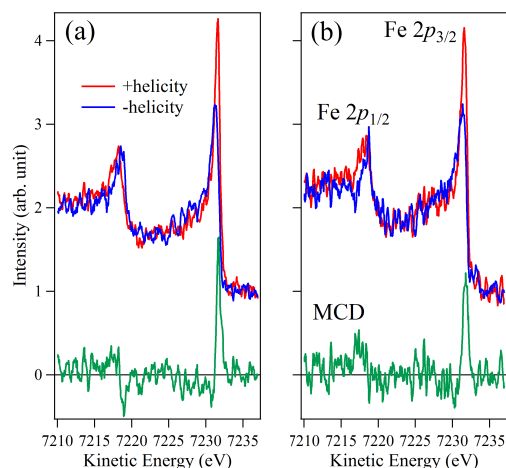


図 3：ネオジム磁石の破断面に露出した 1 結晶粒における Fe 2p 角度分解 MCD-HAXPES スペクトル。(a)は TOA=84° ~ 90°、(b)は TOA=42° ~ 48° のスペクトルを平均したものである。

(2) 磁場印加その場 HAXPES 計測技術の開発とそれを用いた磁性多層膜の解析

図 4 のように、純鉄製磁気回路と試料着磁用電磁石を組み合わせた専用試料ホルダーを製作し、未着磁状態のネオジム磁石試料に対して磁場印加その場 HAXPES 開発実験を行った。しかしながら、試料付近からの漏洩磁場により、光電子スペクトルに影響が見られた。詳細には、補正電圧を印加しても外部磁場 66 mT で光電子を検出できなくなった。

その原因を調査し、2つの可能性を見出した。
 1. 大きな磁場を発生するために電磁石が大きくなり、磁気回路の形状が複雑になってしまい、漏洩磁場が発生しやすい状況であった。
 2. ネオジム磁石試料の比透磁率は1に近く、試料と磁極の間で漏洩磁場が発生しやすい状況であった。

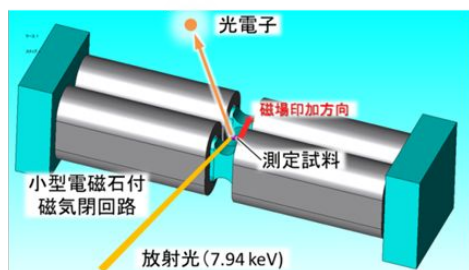


図4：小型電磁石を備えた純鉄製磁気回路

そこで、一般に比透磁率が高く、本手法の展開が期待できる磁性多層膜に試料ターゲットを限定し、その磁場中測定技術の確立を目指した。まずは、着磁源をネオジム磁石にすることで、着磁源サイズを大幅に縮小し、磁気回路の形状を漏洩磁場低減において理想的なリング形状に変更した。その磁気回路を搭載した試料ホルダーを用いて、Au キャップされた Fe/Pt/Fe 多層膜の水平偏光における Fe $2p_{3/2}$ 、Pt $4p_{3/2}$ 、Au $4p_{3/2}$ 内殻強度の TOA 依存性を調べた結果を図5に示す。点が実験データであり、線は層構造から算出した理論予測を示す。特に、Fe、Pt に関しては理論予測と実験値は非常に良い一致を示す一方、Au に関しては一致が悪い。現時点では、Au における理論予測との不一致の原因を特定できていないが、1つの可能性として、光電子回折の影響と考えている。Au 層は結晶性が良く、最表面に位置するため、光電子回折効果が表れやすい。この結果から、0.4 T の外部磁場印加下においても、層構造に対応した光電子強度の角度依存性を得ることが可能であることが分かった。Fe $2p$ 内殻における MCD 効果も明瞭に観測されているが、そこから導かれる磁化の深さ分布については現在解析中である。

(3) 今後の展望

本研究により、MCD-HAXPES を用いた 0.4 T の磁場印加下における磁性多層膜の約 20 nm までの元素・磁化の深さ分布解析を可能にした。しかしながら、本手法のスピンロニクス材料への展開において、磁場強度の可変は必須である。ネオジム磁石による固定磁場で測定可能になったことを受け、磁気回路

をリング形状に変更した新たな試料ホルダーを製作した。今後、それを用いた開発実験を行い、磁場印加 HAXPES 測定の実用化を目指す。

さらに、非フェルミ液体性を示す YbRh₂Si₂ の量子臨界現象[5]や、スイッチング素子や磁気ヘッドへの応用が期待されているペロブスカイト型マンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果[6]の解析など、幅広い試料に対する磁場印加その場 HAXPES 解析を行うには、漏洩磁場の低減だけでなく、偏向を受けた電子飛行軌道の補正する技術の高度化も必要となる。その開発も今後進めていきたい。

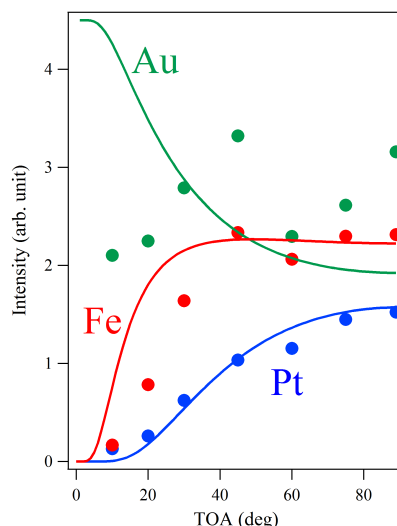


図5：Au キャップされた Fe/Pt/Fe 多層膜の各内殻強度の TOA 依存性。点が実験データで線が理論予測を示す。

参考文献

- [1] E. Ikenaga *et al.*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **190**, 180 (2013).
- [2] X. Kozina *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 054449 (2011).
- [3] P. D. Johnson, Reports on Progress in Physics **60**, 1217 (1997).
- [4] R. Yamaguchi *et al.*, IBM Journal of Research and Development **55**, 12 (2011).
- [5] S. Paschen *et al.*, Nature **432**, 881 (2004).
- [6] 十倉好紀、応用物理 **65**, 230 (1996) .

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

保井晃、磁場印加条件下での硬 X 線光電子 MCD 測定技術の開発、SPring-8 シンポジウム 2015、2015 年 9 月 13 日、九州大学伊都キャンパス カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所/I2CNER (福岡市)

保井晃、着磁済みネオジム磁石における硬 X 線光電子分光スペクトルの深さ分解磁気円

二色性測定、第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2016 年 1 月 11 日、東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト（柏市）

保井晃、深さ分解 MCD-HAXPES によるネオジム磁石の破断面に露出した一結晶粒磁化分布解析、11 回 放射光表面科学研究部会顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム、2016 年 3 月 14 日、大型放射光施設 SPring-8 放射光普及棟（佐用町）

保井晃、磁性多層膜に対する磁場印加下での硬 X 線光電子分光測定技術開発、日本金属学会 2017 年春期講演大会、2017 年 3 月 16 日、首都大学東京南大沢キャンパス（東京都）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ
<http://rud.spring8.or.jp/member/0011347.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

保井 晃（YASUI, Akira）
公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員
研究者番号：40455291

(2) 研究分担者

（ ）

研究者番号：

(3) 連携研究者

（ ）

研究者番号：

(4) 研究協力者

（ ）