

平成 22 年 5 月 2 日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19201023

研究課題名(和文) フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Exploitation of femto-second time resolved ultraviolet magnetic circular dichroism photoelectron emission microscopy

研究代表者

横山 利彦 (YOKOYAMA TOSHIHIKO)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：20200917

研究成果の概要(和文)：これまでにない全く新しい磁気顕微鏡である波長可変紫外レーザー磁気円二色性光電子顕微鏡法(空間分解能~50nm)を開発し、100フェムト秒(10兆分の1秒)レベルの時間分解磁気顕微測定を可能にした。現在の放射光X線磁気円二色性光電子顕微鏡法と比べて、実験室で観測できる上に、時間分解能が3桁以上向上した。さらには、高感度二光子磁気円二色性光電子顕微鏡法にも世界で初めて成功した。また、本発明のキーポイントである仕事関数しきい値近傍で感度が2-3桁も増強される現象の起源を角度分解光電子分光法により検討した。

研究成果の概要(英文)：We invented a novel magnetic microscope, based on ultraviolet (UV) magnetic circular dichroism (MCD) photoelectron emission microscope (PEEM) with a spatial resolution of ~50 nm using tunable UV lasers, and further developed a femto-second time-resolved pump-and-probe microscope. This performance is much superior to a similar method of X-ray MCD PEEM using a third-generation synchrotron radiation light source since this method allows in-laboratory experiments and thousand times faster time resolving power. Moreover, we succeeded in the observation of two-photon UV MCD PEEM images with a high sensitivity. We also investigated the origin of the huge enhancement of the MCD sensitivity in the vicinity of the work function threshold by using the angle-resolved photoemission spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	28,000,000	8,400,000	36,400,000
2008年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
総計	38,500,000	11,550,000	50,050,000

研究分野：ナノ計測

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ表面界面、光電子顕微鏡、磁気記録、量子ドット、磁気円二色性

## 1. 研究開始当初の背景

近年の第3世代放射光の発展とともにX線磁気円二色性光電子顕微鏡法(XMCD PEEM)が盛んに行われ、2005年には空間分解能100

nm, 時間分解能100 psでの実験結果が報告されている[D. Neeb *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, S1381 (2005)]. 一方、空間分解能を必要としない時間分解測定は超短パルスレーザーにより行われ、フェムト秒分解能で

スピンドイナミクスが観測されている。しかしながら、フェムト秒時間分解能とナノ空間分解能を併せもった磁気顕微鏡はまだ報告されていない。この理由は、UV レーザーで励起可能な価電子帯においては、磁気円二色性(MCD)の起源であるスピン軌道相互作用がXMCD に比べて2-3桁も弱く、光学顕微鏡のレベルでは不可能ではないが、電子顕微鏡のレベルでは感度があまりに不足するためである。実際、Marx らによって報告された紫外磁気線二色性 PEEM では500 nm もの厚い Fe 試料ですら感度がわずかに0.21%であり[G. K. L. Marx *et al. Phys. Rev. Lett.* **84**, 5888 (2000)]、かつ、彼らは MCD PEEM 測定に失敗している。そのため UV MCD PEEM 法の超薄膜試料への応用は絶望的と考えられていた。

2006年、我々は、Cu(001)表面上に成長させたNi超薄膜(15原子層程度)において、仕事関数しきい値近傍でMCD感度が2-3桁も増大し、XMCDに匹敵する感度が得られることを発見した[T. Nakagawa and T. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 237402 (2006)]。この効果を用いるとXMCD PEEMと同程度の感度のUV MCD PEEMが実現できるはずである。この手法はXMCD PEEMと異なり、実験室での測定が可能な方法であり、かつ、超短パルスレーザーを用いることで100 fsレベルの時間分解能(第3世代放射光ではせいぜい数10 ps)が得られ超高速スピンドイナミクス追跡が可能となる。そこで基盤研究(A)に「フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発」を申請したところ、ご高配を賜り、本手法の実現に着手できる機会を得た。

## 2. 研究の目的

本研究の第1の目的は、これまでに全く報告のない「フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡」を開発することである。この手法が実現できれば、第3世代放射光源を用いることなく実験室で磁気顕微鏡測定が可能な上、時間分解能は放射光 XMCD PEEM を3桁も上回り、その波及効果は極めて甚大であると考えられる。

さらに、研究開始当初は想定していなかった課題として、二光子磁気円二色性光電子分光・光電子顕微鏡の開発、また、仕事関数しきい値近傍でMCD感度が2-3桁も増大する起源を角度分解光電子分光法により検討する研究も併せて行った。

## 3. 研究の方法

紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を開発するためには、波長可変レーザーとその光学系、光電子顕微鏡と磁性薄膜調製機能を備えた超高真空槽が必要である。後者は研究室で所有しているものをそのまま用い(光電子顕微

鏡装置はElmitec社製PEEM Spector, 空間分解能仕様値35 nm)、前者に関しては、波長可変高出力Ti:Sapphireレーザー(Spectra Physics社製MaiTaiHP, 基本波長域680-1020 nm, 出力2.5 W, 繰り返し80 MHz, パルス幅70 fs)を本科研費で購入した。また、2, 3, 4倍波発生器を別途予算で導入し、210-1020 nmの紫外～近赤外域をかなりカバーできる光源となった。円偏光発生や時間分解測定用遅延光学系等を立ち上げることで光源部分は完成し、3, 4倍波を用いた場合のレーザーパルス幅(本装置の時間分解能)は100-200 fsであった。

試料は2006年の発見で用いたと同じく垂直磁化を呈するNi/Cu(001) (Ni約15原子層)を主として用い、他の試料としてやはり垂直磁化を呈するCo/Pt(111) (Co約5原子層), Ni/Cu(111) (Ni約5原子層)も検討した。試料は超高真空中で清浄化した基板単結晶にNiやCoを電子衝撃加熱による真空蒸着で得た。測定はすべて超高真空 *in situ* 条件下、室温で行った。なお試料の仕事関数は2次電子カットオフから *in situ* に求めた。

角度分解光電子分光測定は、同じレーザー光源により、別の超高真空槽に取り付けてある角度分解光電子分光装置(Specs社製Phoibos100)を用いて行った。

## 4. 研究成果

### (1) Ni/Cu(001)薄膜における光電子磁気円二色性の光エネルギー依存性

2006年の発見時においては、波長可変紫外レーザーを所有していなかったため、Ni/Cu(001)試料にCsを連続的に蒸着し系の仕事関数を掃引することで擬似的にエネルギー依存性を測定していた。また、2007年(実験は2006年)、分子研放射光施設UVSOR-IIの自由電子レーザーを用いて、Csを蒸着しない清浄なNi/Cu(001)でも確かに仕事関数しきい値近傍でMCD感度が非常に高くなることを確認していた。ただし自由電子レーザーは波長を連続的に掃引することは困難なためエネルギー依存性は測定できていなかった。

そこで本研究では、新光源の性能試験を兼ねて、清浄Ni/Cu(001)系の光電子磁気円二色性のエネルギー依存性を観測した。その結果が図1である。2006年の発見時のデータも併せてプロットしてあるが、両者は概ねよい一致を示しており、仕事関数しきい値近傍でのMCD感度は-10%を超えPEEM測定に十分な感度であることがわかった。

### (2) 二光子光電子磁気円二色性の発見

本実験は超短パルスレーザーを用いるため、二光子過程の研究が可能である。研究時点では二光子光電子磁気円二色性測定は全

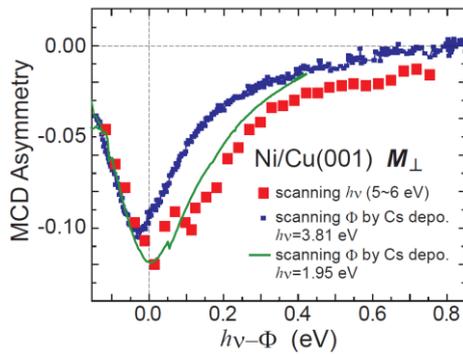


図1 Ni/Cu(001)薄膜(Ni 12-15 ML)の光電子 MCD のエネルギー依存性。光の入射は直入射である。横軸は  $h\nu - \Phi$  (eV)で、光子エネルギー  $h\nu$  から仕事関数  $\Phi$  (別途測定) を差し引いた値。赤四角が今回の測定値で、緑と青は波長固定レーザー(各 1.95, 3.81 eV)を用い、試料に Cs を連続蒸着することで仕事関数を連続的に掃引した。

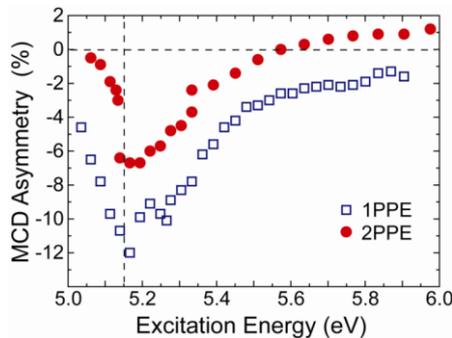


図2 清浄 Ni/Cu(001)薄膜(Ni 15 ML)の一光子(青)・二光子(赤)光電子 MCD のエネルギー依存性。光の入射は直入射。横軸は励起エネルギー

く未踏の領域であり、もし高感度が得られれば非常に有効な手法となり得る。利用できる光エネルギーの範囲が一気に倍増し、10eV以上の深い価電子帯を励起することも可能となるからである。

図2に光を垂直入射したときの一光子(1PPE)、二光子(2PPE)の MCD 感度のエネルギー依存性を示す。2PPEでも1PPEと同様に光電子閾値付近で大きな MCD が得られ、その大きさは-7%に達している。さらには、光の入射角を  $45^\circ$  とすると MCD 感度は1PPEでは-10%であったのに対し、2PPEでは-28%にも達した。二光子法はエネルギー範囲の拡張のみならず、場合によっては感度的にも一光子に勝るものであることがわかった。特に斜入射で感度が向上することは光電子顕微鏡測定(入射角  $55^\circ \sim 65^\circ$  程度)に有効である。

### (3) 一光子・二光子光電子顕微鏡観測

Ni/Cu(001)薄膜の光電子顕微鏡観測を行っ

た。図3に一光子の結果を示す。試料は Cs を蒸着したもので、光エネルギーは 3.1 eV とした。明瞭な明暗が観測され、微視的な磁区(明部が下向き、暗部が上向き磁区)が観測できていることがわかる。このデータは UV MCD PEEM としては世界初観測である。

同じ試料に関して二光子 MCD PEEM 測定を試みた。この結果を図4に示す。同じ領域を測定した一光子の結果も挿入してある。二光子では渦を巻いた干渉縞のようなデータとなっており、一光子では美しい磁区像のみが与えられている。渦の中心は表面清浄化過程で表面に析出した Cu ナノ粒子であり、ナノ粒子近傍では光電場が異常に強調されることが知られており(表面プラズモン効果)、強調された電場があまりに大きいため2枚の像の差分をとっても差し引ききれずに残ったものと考えられる。ナノ粒子から少し離れた位置ではその効果は減少し、磁区構造がよりはっきりしている。このデータは二光子 UV MCD PEEM として世界初観測データである。

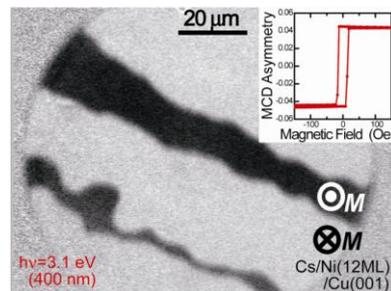


図3 Cs/Ni/Cu(001)薄膜(Ni 12 ML)の一光子 UV MCD PEEM 像。測定時間は 2 秒 $\times$ 2。挿入図は同様の試料の磁化曲線。

### (4) 超高速時間分解 UV MCD PEEM 測定

放射光を用いた XMCD は磁気ドメインを高いコントラストで得られることから MCD PEEM による顕微分光は広く用いられている。放射光はパルス光なので、その時間構造を利用してパルス磁場を掛けた場合の磁気ドメインの変化を超高速で観察できる。しかし、その時間分解能は放射光のパルス幅で決まるので高々数 10 ps である。本研究では、100-200 fs の時間分解能でポンププローブ磁区観測を行った。

図5に Ni/Cu(001)薄膜の結果を示す。用いたポンプ光は光子エネルギー 1.55eV、プローブ光は 3.10eV である。図5(a)は  $t=0$  での過渡的 UV MCD PEEM 像、図5(b)は、図5(a)の破線枠内の各磁区の MCD 感度を積算し、その時間変化をプロットしたものである。S/N 費が十分ではないが、遅延時間  $\Delta t \sim 1$  ps にて、上下方向の磁気ドメインで共に MCD 非対称度

が大きく減少し、再び元の値に戻っていることがわかる。これは電子励起に伴う脱磁化過程とその緩和であり非常に速い。レーザーによるポンププローブではこのような早い過程を観察できることを示す結果であり、MCD PEEM による磁区観察で世界最高の時間分解能を得ることができ、本研究の第1の目的は達成された。

しかし、磁壁周辺とドメインの内部での応答は実験精度の範囲内で同じであり、顕微の利点はまだない。今後、磁気異方性の小さい物質などポンプ光にたいして磁化の変化が大きいと期待できる薄膜での実験を進める。

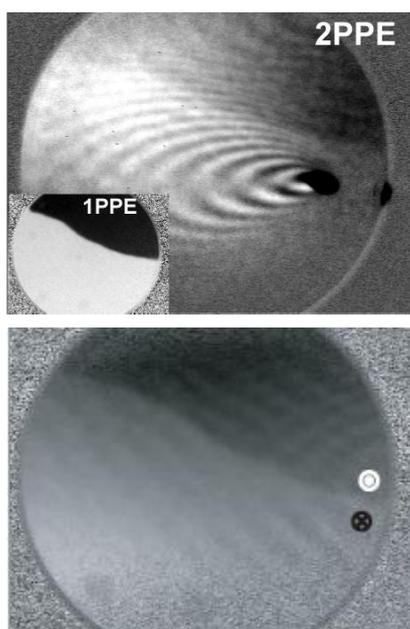


図4 Cs/Ni/Cu(001)薄膜(Ni 12 ML)の二光子 UV MCD PEEM 像。測定視野は直径 25  $\mu\text{m}$ 。上図は視野内にナノ粒子がある場合で、比較のための同じ領域での一光子像も示した。下図は上図の位置から少しずらしてナノ粒子を視野から外した像。磁区構造がはっきりしてくる。

#### (5) 角度分解磁気円二色性光電子分光測定

Ni/Cu(001)系において、仕事関数しきい値近傍で光電子 MCD 感度が急激に増強される起源を知るために、角度分解光電子分光測定を行った。図6に 1PPE, 2PPE の測定結果を示す。測定(1)と(2)では終状態が同じエネルギー、また、測定(2)の中間状態と測定(3)の終状態が同じエネルギーになるように光エネルギーを設定した。Fermi 準位から 2.92 eV 上にある中間状態を経る 2PPE と Fermi 準位から 2.92 eV 上にある終状態への 1PPE では同程度の大きな MCD が得られた。一方、Fermi 準位から 5.84 eV 上にある終状態への 2PPE と 1PPE では 25%と 4%の大きな違いがあることがわか

った。このことから、2PPE の最初の遷移 (Fermi 準位上 2.92 eV)が MCD の非対称度をほぼ決定していると考えられる。二光子過程を最初の一光子励起過程のみを取り入れた簡略化したモデルで全電子収量での角度依存測定の結果をよく再現できることもわかっており、この測定例では最初の一光子励起過程が MCD 非対称度を定める大きな要因であると結論した。

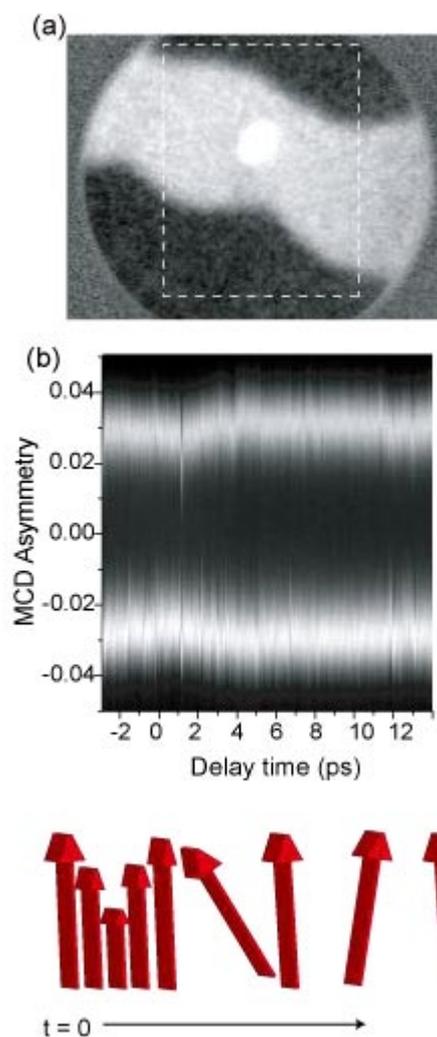


図5 Cs/Ni/Cu(001)薄膜(Ni 12 ML)の一光子時間分解 UV MCD PEEM 像。ポンプ光光子エネルギーは 1.55 eV、プローブ光は 3.10 eV である。(a) は  $t=0$  における過渡的 PEEM 像。視野の直径は 25  $\mu\text{m}$ 。(b) (a)の破線で囲んだ部分の MCD 非対称度を遅延時間に対してプロットしたもの。正負 $\sim 0.03$ の位置は上下磁区の MCD 感度を表している。下の図は磁区内の磁化変化を模式的に示したもの。

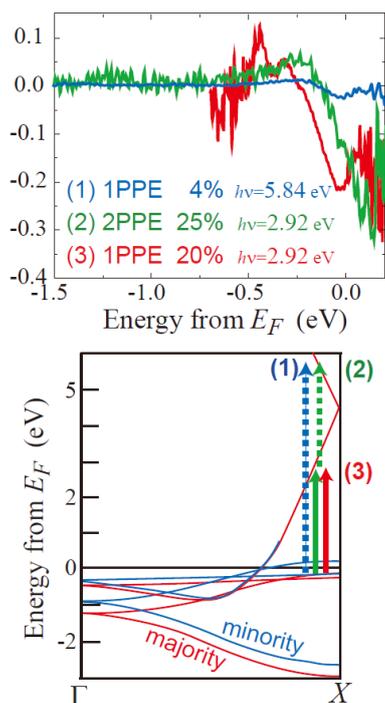


図6(上) Ni/Cu(001)薄膜(Ni 15 ML)の一光子(1PPE)・二光子(2PPE)角度分解磁気円二色性光電子分光スペクトル。(下) Ni のバンド構造と(1)~(3)に対応したしきい値近傍の励起過程。

## (6) その他の補足

紙面の都合で詳細は省略するが、Co/Pt(111), Ni/Cu(111)でも仕事関数しきい値近傍で数%以上の一光子あるいは二光子 MCD 感度が得られ、本手法の一般性が証明できている。ただし、Co/Pt(111)の二光子過程の起源に関してはおそらく上記の Ni/Cu(001)系とは本質的に異なっており、MCD の機構まで含めた詳細な議論は今後の課題である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

- ① “Magnetic Circular Dichroism Study of Ultrathin Ni Films by Threshold Photoemission and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy” T. Nakagawa, I. Yamamoto, Y. Takagi and T. Yokoyama, 査読有, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, in press.
- ② “Structure and magnetic properties of iron nitride thin films on Cu(001)” Y. Takagi, K. Isami, I. Yamamoto, T. Nakagawa and T. Yokoyama, 査読有, *Phys. Rev. B* **81**, 035422 (2010).
- ③ 「レーザー励起光電子による磁気円二色性」中川剛志、横山利彦、査読有、*真空*, **52**, 589 (2009).

- ④ 「レーザー光電子磁気円二色性顕微鏡(総説)」中川剛志、横山利彦、査読有、*表面科学*, **30**, 332 (2009).
- ⑤ “Two Photon Photoemission Magnetic Circular Dichroism and Its Energy Dependence” T. Nakagawa, I. Yamamoto, Y. Takagi, K. Watanabe, Y. Matsumoto and T. Yokoyama, 査読有, *Phys. Rev. B* **79**, 172404 (2009).
- ⑥ “Magnetic circular dichroism photoemission electron microscopy using Laser and threshold photoemission” T. Nakagawa, K. Watanabe, Y. Matsumoto and T. Yokoyama, 査読有, *J. Phys. Condensed Matter*, **21**, 314010 (2009).
- ⑦ “X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism inco deposited C<sub>60</sub>-Co films with giant tunnel magnetoresistance” Y. Matsumoto, S. Sakai, Y. Takagi, T. Nakagawa, T. Yokoyama, T. Shimada, S. Mitani and K. Takanashi, 査読有, *Chem. Phys. Lett.*, **470**, 244-248 (2009).
- ⑧ “Strain relief guided novel growth of atomic nanowires in Cu<sub>3</sub>N-Cu(110) molecular network” X.-D. Ma, D. I. Bazhanov, O. Fruchart, F. Yildiz, T. Yokoyama, M. Przybylski, V. S. Stepanyuk, W. Hergert and J. Kirschner, 査読有, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 205503 (2009).
- ⑨ “Magnetic properties of self-assembled Co nanorods grown on Cu(110)-(2x3)N” X. D. Ma, T. Nakagawa, Y. Takagi, M. Przybylski, F. M. Leible, and T. Yokoyama, 査読有, *Phys. Rev. B* **78**, 104420 (2008).
- ⑩ “Magnetic Circular Dichroism for Surface and Thin Film Magnetism: Measurement Techniques and Surface Chemical Applications (Review article)” T. Yokoyama, T. Nakagawa, and Y. Takagi, 査読有, *Int. Rev. Phys. Chem.* **27**, 449 (2008).
- ⑪ “Technical magnetization process in the chemisorption-induced spin reorientation transition of Co/Pd(111) magnetic thin films” D. Matsumura, T. Nakagawa, H. Watanabe, H. Abe, K. Amemiya, T. Ohta, and T. Yokoyama, 査読有, *Surf. Sci.* **602**, 1999 (2008).
- ⑫ “Enhancements of Spin and Orbital Magnetic Moments of Submonolayer Co on Cu(001) Studied by X-ray Magnetic Circular Dichroism Using Superconducting Magnet and Liquid He Cryostat” T. Nakagawa, Y. Takagi, Y. Matsumoto, and T. Yokoyama, 査読有, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2132 (2007).
- ⑬ “Measurements of threshold photoemission magnetic dichroism using ultraviolet lasers and a photoelastic modulator” T. Nakagawa, T. Yokoyama, and M. Hosaka, and M. Katoh, 査読有, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 023907 (2007).
- ⑭ 「可視・紫外レーザーによる磁性薄膜での光電子磁気二色性」中川剛志、横山利彦、査

読有、日本物理学会誌 **62**, 522 (2007).

〔学会発表〕(計 30 件)

①中川剛志「閾値光電子磁気円二色性による磁性薄膜の研究」(招待講演), 2010/3/20-23, 若手奨励賞講演 日本物理学会第 65 年次大会, 岡山大学.

②中川剛志、横山利彦「レーザー光電子磁気円二色性顕微鏡の開発と磁性超薄膜研究への応用」(招待講演), 2010/3/17-19, 春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学.

③T. Nakagawa, “Magnetic Circular Dichroism using Laser Photoemission and its application to PEEM” (招待講演), 2009/12/6-10, 7th Int. Symp. Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09, Hawaii, U.S.A.

④ T. Nakagawa, “Threshold Photoemission Magnetic Circular Dichroism in Magnetic Thin Films” (招待講演), 2009/10/6-10, 11th Int. Conf. on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11), Nara, Japan.

⑤横山利彦「レーザー紫外一光子二光子しきい値磁気円二色性光電子分光の現状」(招待講演), 2009/10/5, 放射光を用いた顕微ナノ材料表面科学に関する研究会、奈良.

⑥T. Yokoyama, X. -D. Ma, T. Nakagawa, Y. Takagi and M. Przybylski, “Self-assembled Co nanorods grown on Cu(110)-(2×3)N studied by XMCD” 2009/7/26-31, 14th Int. Conf. X-ray Absorption Fine Structure, Camerino, Italy.

⑦T. Nakagawa, I. Yamamoto, Y. Takagi, and T. Yokoyama, “Two photon photoemission magnetic circular dichroism” Int. Conf. Magnetism (ICM), 2009/7/26-31, Karlsruhe, Germany.

⑧T. Nakagawa, I. Yamamoto, Y. Takagi, and T. Yokoyama, “Two photon photoemission magnetic circular dichroism: energy and angle dependence in valence band” The International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS), 2009/7/20-24, Berlin, Germany.

⑨T. Yokoyama, T. Nakagawa, Y. Takagi and I. Yamamoto, “Surface and Thin Film Magnetism Studied by Magnetic Circular Dichroism” (招待講演), Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences” Awajishima Island, Japan.

⑩横山利彦「中部地区ナノテクノロジー総合支援の概要と成果」(基調講演), 2009/5/8, 平成 20 年度 文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク／重点ナノテクノロジー支援 放射光利用研究成果報告会 『ナノテクノロジー放射光利用研究の最前線 2008』つくば.

⑪ T. Yokoyama, “Novel magnetic nanoscope based on ultraviolet magnetic circular dichroism photoelectron emission microscopy” (招待講演),

2009/2/21-23, Okazaki Conference 2009, From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Applications, Okazaki, Japan.

⑫ T. Nakagawa, “Magnetic Dichroism of Magnetic Ultrathin Films using Laser -PEEM” 2008/9/11, PEEMLEEM VI, Trieste, Italy.

⑬T. Nakagawa and T. Yokoyama, “Threshold photoemission magnetic dichroism using laser” The 15th Int. Conf. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, 2007/8/3, Berlin, Germany.

〔図書〕(計 1 件)

「内殻分光—元素選択性をもつX線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用—」太田俊明、横山利彦編 (アイ・ピー・シー出版, 2007 年), 分担執筆.

〔その他〕

[http://msmd.ims.ac.jp/yokoyama\\_g/](http://msmd.ims.ac.jp/yokoyama_g/)

中川剛志、日本物理学会 2010 年若手奨励賞受賞(領域 9).

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

横山 利彦 (YOKOYAMA TOSHIHIKO)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号 : 20200917

### (2)研究分担者

中川 剛志 (NAKAGAWA TAKESHI)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号 : 80353431

高木 康多 (TAKAGI YASUMASA)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号 : 30442982

松本 吉泰 (MATSUMOTO YOSHIYASU)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 : 70181790

(H20→H21 : 連携研究者)

渡邊 一也 (WATANABE KAZUYA)

分子科学研究所・分子制御レーザー開発センター・助教

研究者番号 : 30300718 (H19)

### (3)連携研究者

渡邊 一也 (WATANABE KAZUYA)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号 : 30300718

(H20→H21)