

磁場中硬 X 線光電子分光による磁性体の光電子磁気円二色性の測定

上田茂典

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 シンクロトロン X 線グループ
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

電子分光において、電子の軌道が磁場中でローレンツ力の影響を受けてしまうことが知られている。このローレンツ力の影響を低減し、測定対象試料に 1 kOe (0.1 T) の磁場を印加した状態での硬 X 線光電子分光が可能であることを実験的に示した。内殻領域での磁気円二色性硬 X 線光電子分光測定から、絶縁体/強磁性体界面に誘起される垂直磁化状態を直接観測した。また、価電子帯の電子状態解析から界面誘起垂直磁気異方性を議論する。

1. はじめに

光電子分光 (PES) を磁場中で行うと聞くと、ローレンツ力で電子の軌道が曲がって測定にならないと思われる人が殆どだと思われる。著者が光電子分光実験を始めた時には、例えば地磁気程度 (~ 0.5 Oe) であっても光電子分光実験には磁場は害でしかないと考えていた。特に角度分解光電子分光 (ARPES) において、電子軌道のズレはバンド分散測定に影響を及ぼすため、試料測定槽は高透磁率材料によって磁気シールドされている。また、バルクの強磁性体を対象にしたスピン分解光電子分光や、光電子の磁気円二色性 (MCD)、磁気線二色性 (MLD) においては、試料からの漏れ磁場を低減するために試料磁化用のコイルを備えた磁気閉回路に試料をセットするのが一般的である。一方で、光電子分光を磁場中で行うことにより得られる電子状態に関する知見は、物質・材料研究にとって有用であるものと思われる。本稿では、試料に磁場を印加した条件における硬 X 線光電子分光測定例を紹介する。また、磁場中での測定を実現するための方法についても簡単に述べることにする。

磁束密度 \mathbf{B} の中を運動する荷電粒子 q に対するローレンツ力 \mathbf{F} は、次式で与えられる。

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = q\mathbf{v}(\mathbf{r}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{v} は荷電粒子の速度、 \mathbf{r} は位置ベクトルである。式(1)から、 \mathbf{v} と \mathbf{B} が直交する場合に \mathbf{F} は最大となり、平行の場合にゼロとなることが明らかである。つまり、 \mathbf{v} と \mathbf{B} が平行となるように実験配置を最適化することで、試料に磁場を印加した状態で光電子分光実験を行うことができるものと期待される。

次に、どのように試料に磁場を印加した状態を保持する

かを考えてみる。試料への印加磁場依存性や磁化を反転させる必要がある場合は、ソレノイドコイルやヘルムホルツコイルを試料の直近に配置することで対応できるものと考えられる。印加磁場依存性と試料の磁化反転が必要無い場合には、永久磁石を試料の直近に配置することで対応できるものと考えられる。著者は以前スピン偏極二次電子顕微鏡 (走査電子顕微鏡) [SEMPA] を用いた強磁性体薄膜の磁化反転過程を磁場中にて測定した経験がある。この際に、ソレノイドコイルやヨーク型の電磁石を用いていた。これらの電磁石をパルス磁場発生に用いていた際には不都合は見られなかったが、磁場を保持した状態では測定開始時 10^{-8} Pa 前半に保持されていた測定槽の真空度が 30 分程度で 10^{-5} Pa 台まで悪化してしまった。これは、コイルのジュール熱による脱ガスによるものであり、真空度の悪化は当然の結果である。著者が使用していた SEMPA 装置では 12 Oe までの磁場中測定が可能であった¹⁾。Steierl らのグループは、磁場の発生領域を狭めることによって 320 Oe までの磁場中 SEMPA 測定を報告している²⁾。両者ともに二次電子励起のための電子線 (~ 15 keV) は、磁場と直交する配置であったため、ローレンツ力で曲げられた電子線の位置補正を必要とした。また、コイルの発熱による真空度悪化が磁場中測定において問題となる。真空度の悪化は、超高真空を必要とする従来の真空紫外、軟 X 線光電子分光測定においても問題となる。

硬 X 線光電子分光 (HAXPES) はバルク敏感な手法ではあるが³⁻⁵⁾、測定槽の真空度は 1×10^{-7} Pa 以下の超高真空に保たれている。そのため、磁場中 HAXPES 測定において電磁石を用いる場合には、コイルからの激しい脱ガスが試料表面の汚染につながる可能性がある。また、電子分光器内部での放電の恐れも生じる。そこで試料への磁場印加には、磁束密度の高い Nd-Fe-B 系の永久磁石を用いることにした。本稿で紹介する研究では、直径 2.5 mm、長

さ2 mm で長さ方向に磁化した磁石を使用した。磁石の表面磁場は3 kOeであった。このように小さい磁石を選択した理由は、試料周りの改造を最小限度にとどめること、ならびに全磁束を小さくすること、磁石からの漏れ磁場を急峻に減少させ、磁場の影響が広範囲に及ばないようにするためである。これは、磁気双極子モーメント m からの磁場 B の分布が次の式で表されることから理解できる。

$$B(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2 \mathbf{m}}{r^5} \quad (2)$$

ここで、 r は磁気双極子の中心からの距離である。磁力線の分布の模式図を Fig. 1 に示す。磁力線は放射線状に分布する。また、式(2)から分かるように磁束密度が $\sim 1/r^3$ に比例して急峻に減少することが分かる。光電子が磁力線に沿って放射される場合には、式(1)から分かるようにローレンツ力は極めて小さくなり、磁気双極子の方向から $\pm 30^\circ$ 程度であれば脱出角依存性を含めた光電子の検出が可能であるものと期待される。SPring-8 の NIMS 専用ビームライン BL15XU⁶⁾ では、試料に対して X 線を斜入射 (2° 程度) し、試料表面垂直方向の光電子を検出する実験配置を採用している³⁻⁵⁾。試料表面に対して垂直方向の磁場を印加し、円偏光 X 線の入射角依存性 ($5\sim 30^\circ$) から試料の磁化状態を検出することを期待した。また、永久磁石を試料直近に配置するため、試料ホルダー周りの材料を非磁性体へと置き換えている。なお、磁場をレンズ (磁気ポトルレンズ) として用いた飛行時間型の光電子分光装置⁷⁾が報告されているが、広取り込み立体角を持つ角度積分型の測定により光電子の計数率を向上させる目的で磁場が使用されており、対象試料の磁場に対する応答を測定するものではないことを断っておく。

2. 内殻光電子放出における磁気円二色性

内殻領域での光電子分光における磁気円二色性 (MCD-

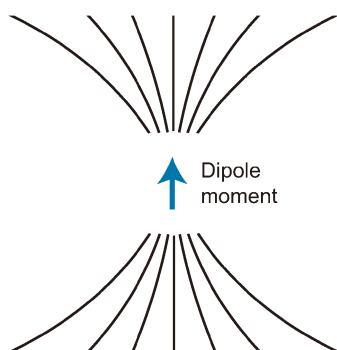


Fig. 1 Schematic diagram of magnetic field lines from the magnetic dipole moment. The magnetization direction is indicated by an arrow.

PES) は、X 線吸収における MCD (XMCD) と同様に、試料の磁化と左右円偏光 (LCP, RCP) の進行方向が平行の時に最大となる。また、どちらの場合も内殻単位のエネルギーは元素に依存するため、元素選択性を有する。XMCD の原理は、文献⁸⁾に詳細が記述されており、現象の理解に役立つので参考にして頂きたい。強磁性体において、3d 遷移金属の 2p 内殻吸収では、電気双極子遷移の選択則により主として非占有 3d 軌道への遷移が許容となる。なお、2p 内殻は強いスピン軌道相互作用により $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ に分裂する。2p 内殻の磁気量子数 m_l が円偏光のヘリシティに応じて +1 あるいは -1 変化する 3d 軌道状態への遷移のみが許される。このため、2p-3d 吸収には LCP と RCP で吸収強度に差が生じる。XMCD では磁気光学総和則^{9,10)}を用いてスピン、軌道磁気モーメントを解析的に得られるため、XMCD を用いた磁性材料研究に広く普及している。また、殆どの場合に試料の磁化を飽和させるために外部磁場を印加した状態で測定が行われている。

一方 MCD-PES では、2p 内殻から励起された光電子は構造を持たない連続単位と見なせる ϵd 軌道へと励起される。 ϵd 軌道は、3d 軌道のように部分的に占有された状態ではないため、円偏光励起による選択則のみでは、内殻 PES に MCD が現れることを説明できない。Baumgarten らは円偏光軟 X 線を用いて Fe のバルク試料を対象に Fe 2p 内殻 PES で MCD が現れることを実験的に示している¹¹⁾。Fe 2p 内殻は、強いスピン軌道相互作用により $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ に分裂する。加えて 2p 内殻 PES 終状態では、内殻正孔と価電子帯の 3d スピン間の相互作用によって、 $2p_{3/2}$ 準位は $m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ へと分裂し、 $2p_{1/2}$ 準位は $m_j = 1/2, -1/2$ へと分裂する。この準位の分裂と m_j 準位に対する LCP と RCP の励起確率の差によって、内殻領域に MCD-PES が現れる。MCD-PES の原理の詳細は文献^{8,12)}を参照して頂きたい。XMCD 測定は試料を磁場中にセットして行うことができるが、外部磁場や漏れ磁場の影響を低減させる目的で MCD-PES 測定は残留磁化状態の試料に対して実施されている。Fe バルク試料に対する MCD-PES 実験¹¹⁾では、円偏光度が 0.6~0.8 ではあるものの、MCD の効果は Fe 2p 内殻にて僅か 3% 程度で、XMCD と比べると著しく小さい。円偏光度、実験配置、エネルギー分解能を考慮すると、MCD の効果は 15% 程度になるものと考えられている¹¹⁾。また、XMCD でスピン、軌道磁気モーメントの解析に用いられる磁気光学総和則^{9,10)}を用いることができないことも MCD-PES が普及するに至らなかった要因と考えられる。著者らは、バルク敏感な HAXPES においても MCD が観測されることを示すことに成功している¹³⁾。試料からの漏れ磁場低減のために厚さ 20 nm の Fe_3O_4 薄膜を面内に磁化させ、磁気閉回路を用いない残留磁化状態で MCD-HAXPES 実験を実施した。薄膜強磁性体の面内磁化状態では、試料からの漏れ磁場は極めて小さく無視できると考えたためである。

また、硬 X 線領域では偏光状態をダイヤモンド移相子にて比較的容易に制御できることも MCD-HAXPES を行う上で有利であった。円偏光度は0.95であった。また、残留磁化/飽和磁化比が0.39であったにもかかわらず、MCDの効果は最大12%と比較的大きな値を示している。残留磁化が小さい系に対して十分に大きな MCD の効果を得るには、試料を飽和磁化に足る磁場中での測定を行う必要性を感じたことが、1.で述べた磁場中での MCD-HAXPES 測定に向けた考察へとつながっている。実際、 Fe_3O_4 薄膜に対する MCD の効果は、飽和磁化に換算した場合には30%となる。本稿では保磁力が比較的小さい界面誘起垂直磁化膜を研究対象に、磁場中 HAXPES の研究例を紹介する。

3. 界面誘起垂直磁化

強い結晶磁気異方性によって磁化容易軸が強磁性体薄膜の面直方向となる垂直磁化膜がスピントロニクス分野で注目されている。面内磁化に比べ面直磁化では磁区を小さくできるためである。不揮発性の超高密度磁気記録媒体や磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) へ応用するためには、室温以上の温度にて安定な垂直磁化状態を保持することが求められる。Ikeda らは、 $\text{Ta}/\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}/\text{Ta}$ 多層構造を持つ直径40 nm の磁気トンネル接合 (MTJ) 素子において、1.3 nm の極めて薄い CoFeB 膜が絶縁体/強磁性体界面にて垂直磁気異方性 (PMA) を示すことを報告している¹⁴⁾。この MTJ 素子にて Spin-transfer torque (STT) による磁化反転も実証されている。MTJ 素子は、MRAM の構成要素の一つであり、消費電力の低い STT 磁化反転と素子サイズの小さい PMA-MTJ 素子は、超高密度 MRAM 作製を実現するための極めて重要な要素である。

界面誘起 PMA は、強磁性層成膜の際のバッファー層依存性を含め、MgO/強磁性体界面について報告されている¹⁵⁻¹⁸⁾。いずれも強磁性体層の膜厚は1 nm 未満と極めて薄く、PMA への界面の影響が大きいことを示している。また、強磁性体層の保磁力は1 kOe 未満であることも共通している。Okabayashi らは、 $\text{MgO}/\text{Co}_2\text{FeAl}$ と MgO/Fe における界面誘起 PMA を、XMCD を用いたスピン・軌道磁気モーメントの解析から、 $\text{Fe } 3d$ の軌道磁気モーメントが界面誘起 PMA に主として寄与していると主張している^{17,18)}。2.で述べたように XMCD は元素選択的なスピン・軌道磁気モーメントの決定に非常に有効であるが、界面近傍での強磁性体の電子状態の直接的な情報を得ることは難しい。また、界面誘起 PMA の研究は、密度汎関数理論 (DFT) 計算による研究からも行われており¹⁹⁻²²⁾、界面近傍での電子状態の直接的な観測が、界面誘起 PMA の起源を電子状態の観点から理解するために有効であるものと期待される。検出深度の深い HAXPES であれば界面に起因する電子状態を調べることができる。ここでは、界面

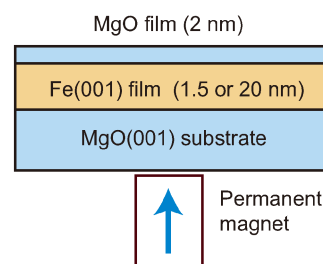


Fig. 2 (Color online) Schematic illustration of the MgO(2 nm)/Fe(1.5 and 20 nm)/MgO(001) structure used in this work with a permanent magnet for sample magnetization. The magnetization direction is indicated by an arrow.

誘起 PMA を考える上で最もシンプルな MgO/Fe/MgO 構造を対象に磁場中 HAXPES 測定の結果を紹介する²³⁾。

Fig. 2 に試料構造と磁石の配置の関係を示す。Fe の膜厚は1.5 nm と20 nm で、Fe 薄膜の上部と下部にそれぞれ MgO/Fe 界面を有する。上部の MgO(2 nm) 層は、Fe 薄膜の保護層としての役割も担っている。試料表面での磁場は、実測値にて1 kOe であった。Fe の膜厚が薄いほうが、垂直磁化膜を実現する上で有利ではあるが、チャージアップが起きない限界に近い1.5 nm の Fe 薄膜を用いた。また、MgO/Fe 界面が上部と下部にあるため、Fe の膜厚が1 nm 未満とならなくとも界面誘起 PMA が MgO(2 nm)/Fe(1.5 nm)/MgO(001) 構造で現れることを期待した。厚さ0.2 mm の MgO 基板を用い、磁石表面と試料表面間の距離は1 mm に設定した。試料作製の詳細は文献²³⁾に記載されている。

3.1 Fe 2p 内殻 MCD-HAXPES の Fe 膜厚依存性

Fig. 3 に磁場中 MCD-HAXPES 測定における実験配置の模式図を示す。(a)は、試料表面に対して円偏光 X 線の入射角が 30° であり、光電子の脱出角 (TOA) は 60° である。一方、(b)は円偏光 X 線の入射角が 5° で、TOA = 85° である。いずれも磁場は試料表面に垂直方向に印加されている。MCD の大きさは、磁化の X 線進行方向への射影成分に比例するため、(a)の配置では試料面内および面直磁化成分のどちらも検出するのに対して、(b)では試料面内成分の磁化に極めて敏感な実験配置となっている。(a)と(b)の実験配置で MCD-HAXPES 測定を行うことで、試料の磁化方向を判定することができる。

Fig. 4 は MgO(2 nm)/Fe(1.5 and 20 nm)/MgO(001) 構造に対して行った Fe 2p 内殻領域での磁場中 MCD-HAXPES 測定の結果である²³⁾。測定は室温で行い、励起光のエネルギーは5.95 keV、総エネルギー分解能は240 meV であった。光電子強度ならびに光電子のエネルギーの検出には静電半球型電子分光器を用いた。分光器の対物レンズ先端から試料表面までの距離は55 mm である。円偏光はダイヤモンド移相子を用いて LCP と RCP の切り替えを

行った。円偏光度は0.95であった。ここでMCDは、LCPおよびRCPで測定したHAXPESスペクトルの差として示している。測定に際して表面清浄化処理は一切行っていない。Fe(1.5 nm)の薄膜をTOA=60°にて測定した場合、LCPおよびRCPにて測定したFe 2*p*内殻のHAXPESスペクトルは2*p*_{3/2}および2*p*_{1/2}主ピーク近辺にて大きな差を示していることが分かる。つまりTOA=60°において非常に大きなMCDが観測されている。また、本質的ではない酸化に由来するFe²⁺やFe³⁺による構造^{13,24}がHAXPESスペクトルに観測されていないことも明らかと

なった。一方、TOA=85°ではMCDは極めて弱いことが分かる。これらの結果は、上部のMgO層がFe薄膜の酸化の保護層として機能し、本質的にFe(1.5 nm)薄膜の磁化が面直になっていることを示している。Fe(20 nm)薄膜の場合にも、TOA=60°で大きなMCDが観測されているが、TOA=85°でのMCDはFe(1.5 nm)薄膜に比べて強く現れていることが分かる。これは面内、面直の磁化成分が共存していることを示唆している。また、MCDの大きさを非対称性 [(RCP-LCP)/(RCP+LCP)] で表し、TOA=60°で2*p*_{3/2}領域 (~706.5 eV) を比較した場合、Fe(1.5 nm)薄膜で-43%となりFe(20 nm)薄膜の-35%よりも大きな値を示した。この結果からも、Fe(20 nm)薄膜の磁化状態がFe(1.5 nm)薄膜とは異なることが分かる。Fig. 4 (e)に、比較のためにTOA=60°に対するFe(1.5 nm)とFe(20 nm)薄膜のMCDを示す。MCDの大きさは706.5 eVで規格化している。MCDの形状は非常に良く似ているが、Fe(1.5 nm)薄膜の結果はFe(20 nm)薄膜の場合に比べブロードになっているのが分かる。これは、Feの磁化がFe(1.5 nm)薄膜にてFe(20 nm)薄膜に比べて僅かに大きくなっていることを示唆している。なお、磁場中MCD-HAXPES測定において、試料表面上の磁場が印加された領域から励起された光電子のみが検出されたことを述べておく。これはFig. 1において、光電子の励起領域が磁気双極子から左右どちらの方向に離れた場合であっても、光電子の進行方向と磁場の向きが平行から直交するようになっていくため、光電子の進行方向がローレンツ力によって受ける影響が無視できなくなることに起因する。

磁場中MCD-HAXPES測定の結果を検証するために、

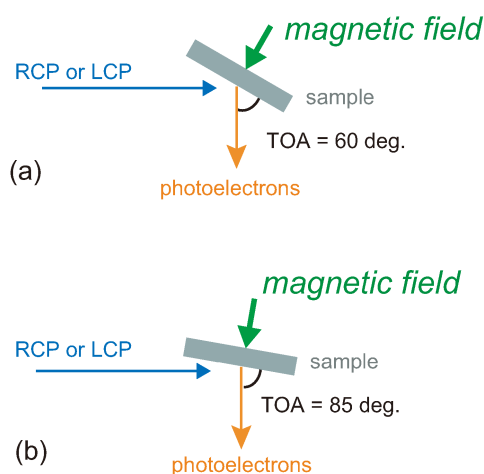


Fig. 3 (Color online) Schematic illustration of the experimental geometry of MCD-HAXPES measurements at TOA = 60° (a) and 85° (b). The magnetic field at the sample surface is 1 kOe and is perpendicular to the sample surface in both the cases.

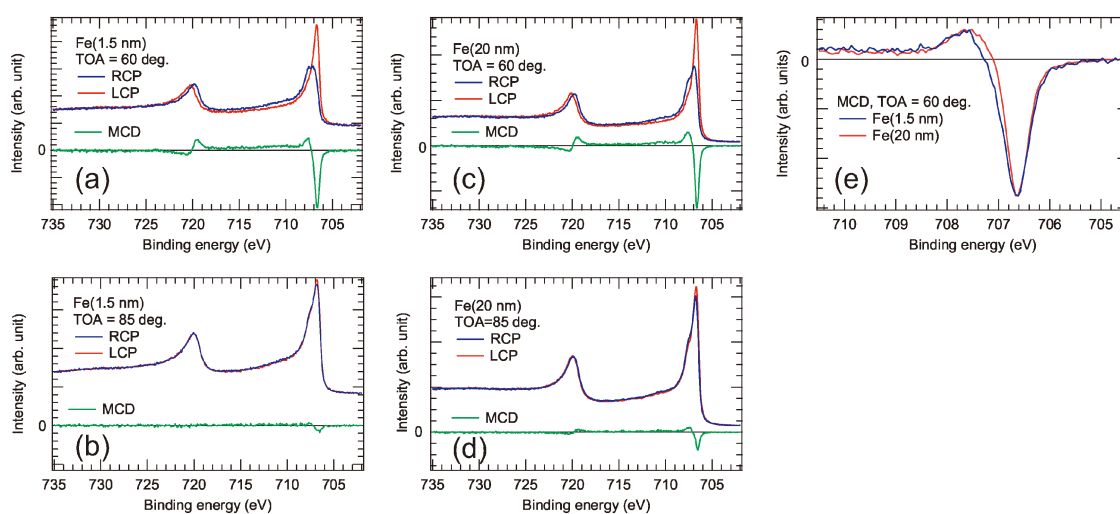


Fig. 4 (Color online) Fe 2*p* core-level MCD-HAXPES spectra for the MgO(2 nm)/Fe(1.5 nm)/MgO(001) structure measured at TOA = 60 and 85° are shown in (a) and (b), respectively. The excitation photon energy is set at 5.95 keV. The MCD-HAXPES spectra for the MgO(2 nm)/Fe(20 nm)/MgO(001) structure measured at TOA = 60 and 85° are shown in (c) and (d), respectively. (e) Comparison of the MCD spectra for the MgO(2 nm)/Fe(1.5 and 20 nm)/MgO(001) structures measured at TOA = 60°.

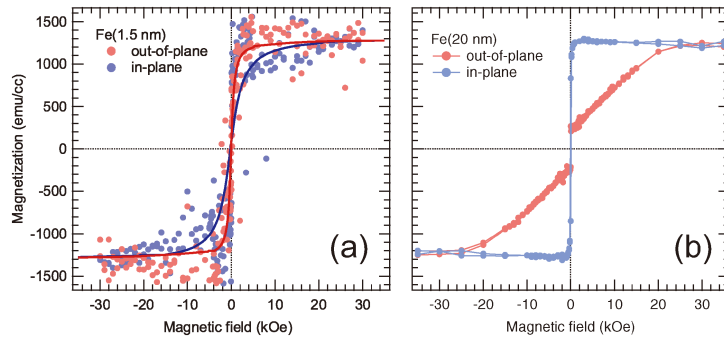


Fig. 5 (Color online) In-plane and out-of-plane hysteresis curves of MgO(2 nm)/Fe(1.5 and 20 nm)/MgO(001) structures are shown in (a) and (b), respectively. Thick solid lines in (a) are to guide the eye.

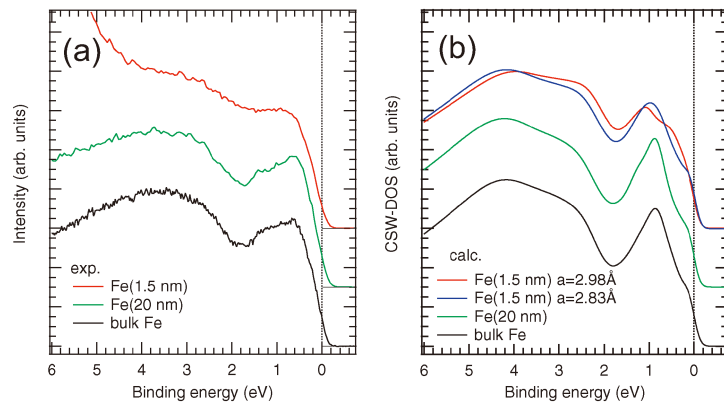


Fig. 6 (Color online) (a) Experimental valence band HAXPES spectra for the MgO(2 nm)/Fe(1.5 and 20 nm)/MgO(001) structures and bulk polycrystalline Fe. (b) Simulated valence band HAXPES spectra for the MgO(2 nm)/Fe(1.5 and 20 nm)/MgO(001) structures and bulk polycrystalline Fe.

SQUID 磁束計を用いた MgO(2 nm)/Fe(1.5 and 20 nm)/MgO(001) 構造の面内および面直方向の磁化曲線の測定結果を **Fig. 5** に示す²³⁾。Fe(1.5 nm) 薄膜では、面内および面直磁化曲線の差は僅かではあるが、面直方向が磁化容易軸となっていることが分かる。磁化曲線から 1 軸磁気異方性エネルギー (K_u) は $11.95 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ と見積もられた。この値は磁化から見積もった形状磁気異方性 ($9.97 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) を上回っている。一方、Fe(20 nm) 薄膜では、面内に磁化容易軸があることが明らかである。 K_u は $0.07 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ と極めて小さい。面直方向の磁化曲線を見ると低磁場領域で Fe の磁化の一部が面直方向に揃った後、磁場の増加に伴いだらかに磁化が増大しているのが分かる。これは、低磁場領域において Fe の磁化には面内および面直成分ともに存在していることを示しており、MCD-HAXPES の結果と矛盾しない。**Fig. 5(b)** の磁化曲線の振る舞いは、多磁区構造と non-collinear な磁化状態が形成されていることを示唆している²⁵⁾。これらの結果は、MgO/Fe 界面が磁気特性に大きな影響を与えることを示している。

3.2 価電子帯 HAXPES の Fe 膜厚依存性

MgO(2 nm)/Fe(1.5 nm)/MgO(001) 構造で見られる垂直磁化状態を電子状態から議論するために価電子帯 HAXPES スペクトルの測定を行った²³⁾。**Fig. 4** と同様に試料には磁場を印加した状態での測定を $\text{TOA} = 88^\circ$ で実施した。3.1 で述べたように、磁場が印加されている領域からの光電子のみが検出されるため、MCD-HAXPES 測定を行った試料位置での価電子帯の測定が可能となる。価電子帯スペクトルは、光電子強度を優先するために、光電子の検出方向に X 線の電場ベクトルが平行な直線偏光を用いた²⁶⁾。また、磁化容易軸が面内の MgO(2 nm)/Fe(20 nm)/MgO(001) 構造と多結晶 Fe バルクを比較のために測定した。なお、Fe バルク試料には磁場を印加していない。**Fig. 6(a)** に MgO(2 nm)/Fe(1.5 and 20 nm)/MgO(001) 構造とバルク Fe の価電子帯スペクトルの測定結果を示す。MgO はバンドギャップが 7.8 eV の絶縁体であるため、フェルミ準位近傍に状態を持たない。そのため少なくともフェルミ準位から 3.5 eV までの領域では MgO の電子状態と Fe の電子状態がオーバーラップしないため、MgO 上部層ならびに MgO 基板で挟まれた Fe 薄膜の電子状態を直接観測することができる。Fe(20 nm) 薄膜とバルク Fe の

価電子帯スペクトルは非常によく似ているのが分かる。フェルミ準位から 2 eV までの構造と 3.5 eV のブロードな構造は、それぞれ主として Fe 3d と Fe 4s 軌道による電子状態に由来する²⁶⁾。励起光 5.95 keV の場合、価電子帯から励起された光電子の平均自由行程²⁷⁾は、Fe と MgO 内部でそれぞれ 6.8 nm と 9.2 nm であるため、Fe (20 nm) 薄膜のスペクトルは主に Fe 薄膜内部の電子状態を反映していることになる。バルク Fe のスペクトルとの類似性は、HAXPES での検出深度内で Fe (20 nm) 薄膜の格子定数がバルクの値へと緩和していることを示唆する。このため Fe (20 nm) 薄膜内にて Fe 3d 軌道がバルクの Fe と同じく $e_g(3z^2-r^2, x^2-y^2)$ と $t_{2g}(xy, yz, zx)$ に縮退していることが予想される。

Fe (1.5 nm) 薄膜の価電子帯スペクトルは、Fe (20 nm) 薄膜と比べてブロードで、高結合エネルギー側に構造がシフトしているように見える。この結果は、MgO/Fe 界面の電子状態が強調されたことが要因として考えられる。1.5 nm の Fe 薄膜は、10 原子層 (ML) に対応する。Fe (1.5 nm) 薄膜の場合には、光電子の平均自由行程を考慮すると上部および下部の MgO 界面を十分に観測することができる。MgO に接する Fe 1 ML のみが界面電子状態に寄与すると仮定した場合、価電子帯スペクトルの約 20% が界面に由来することになる。一方、Fe (20 nm) 薄膜では、価電子帯スペクトル中に寄与する界面由来の Fe の電子状態は約 2% である。また、Fe (1.5 nm) 薄膜では、MgO 基板との面内格子定数の差 (5%) による格子歪み

が薄膜の電子状態の変化に寄与しているものと考えられる。加えて MgO/Fe 界面では、Fe 3d 軌道と O 2p 軌道の混成が無視できない。これらの格子歪みと Fe 3d-O 2p 混成が、MgO/Fe 界面誘起 PMA に寄与するものと考えられる。

MgO/Fe/MgO 構造における Fe 薄膜の電子状態を理解するため、MgO (7 ML)/Fe (15 ML) 多層膜構造に対する DFT 計算を行った²³⁾。多層膜構造と Fe の電子状態密度を Fig. 7 に示す。計算では Fig. 7 (a) に示すように、Fe の面内格子定数を MgO のバルクに合わせた場合 ($a=2.98$ Å) と Fe のバルクの場合 ($a=2.83$ Å) の多層膜構造を用い、 c 軸方向 (面直方向) の格子緩和を考慮した。Fig. 7 (b)-(e) に多層膜構造中の Fe のスピン分解した状態密度を示す。 $a=2.98$ Å と $a=2.83$ Å の場合に共通しているのは、MgO と直に接する Fe1 層の状態密度がバルクの Fe と大きく異なっている点である。MgO 界面から離れるに従い、Fe 層の状態密度がバルク Fe の状態密度に似通っていくのが分かる。この傾向は $a=2.83$ Å の場合に顕著であり、Fe5 層目以降はほぼバルクの Fe と変わらない点が $a=2.98$ Å の場合と傾向が異なる。これは Fig. 7 (a) に示した Fe 層間距離の違いとも相関しているように見える。加えて $a=2.98$ Å の場合には $c/a \neq 1$ となるため、バルクでは e_g および t_{2g} に縮退していた Fe 3d 軌道は、3d (yz, zx) のみが縮退し、その他の軌道の縮退が解けることになる。

実験から得られた価電子帯スペクトルと DFT 計算の結果を比較するために、Fe 3d, 4s, 4p 部分状態密度と励起断

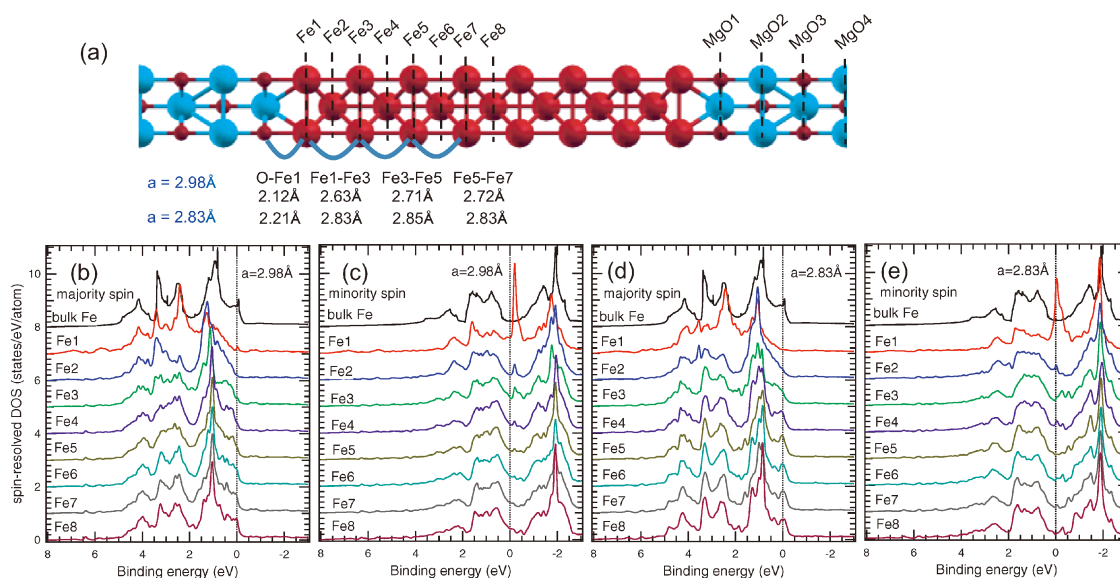


Fig. 7 (Color online) (a) Schematic illustration of the MgO (7 ML)/Fe (15 ML) multilayer structure for the DFT calculations. The spacing of Fe-O and Fe-Fe for $a=2.98$ and 2.83 Å is also shown in the figure. The calculated Fe layer-resolved DOSs of the MgO (7 ML)/Fe (15 ML) multilayer structure with $a=2.98$ Å for (b) the majority and (c) minority spin states. The calculated Fe layer-resolved DOSs of the multilayer structure with $a=2.83$ Å for (d) the majority and (e) minority spin states. The calculated Fe layer-resolved DOSs are broadened by a Gaussian function with FWHM of 0.1 eV for visibility. The calculated spin-resolved DOSs for bulk Fe are also shown in the figure for comparison.

面積の積の和を用いた HAXPES スペクトルのシミュレーション結果²³⁾を Fig. 6(b)に示す。Fe(1.5 nm) 薄膜に対する HAXPES スペクトルのシミュレーションは、Fe1-Fe5 層の状態密度を用いて計算を行った。一方、Fe(20 nm) 薄膜に対しては、 $a=2.83 \text{ \AA}$ の場合の Fe8 層の状態密度を用いて計算を行った。実験で得られたスペクトルの傾向をシミュレーションが良く再現していることが分かる。Fe(1.5 nm) 薄膜に対するシミュレーション結果において、 $a=2.98 \text{ \AA}$ の結果が $a=2.83 \text{ \AA}$ の場合よりも実験結果を良く再現していることも分かる。この結果は、Fe(1.5 nm) 薄膜において MgO と直に接する Fe 層で生じる Fe 3d-O 2p 軌道の混成と格子歪みがバルク Fe とは異なる電子状態の形成に大きく影響し、界面誘起 PMA に寄与することを示している。

4. まとめと今後の展望

電子状態および磁気状態を得るための磁場中 (1 kOe) HAXPES 測定を実現し、本手法を MgO (2 nm)/Fe (1.5 and 20 nm)/MgO (001) 構造に対して適用した。Fe(1.5 nm) 薄膜では、試料表面に垂直な磁場中での Fe 2p 内殻 MCD-HAXPES 測定 of X 線入射角依存性から Fe(1.5 nm) 薄膜が垂直磁化を示すことを明らかにした。また、Fe 2p 内殻スペクトルから Fe(1.5 nm) 薄膜に本質とは無関係な酸化が生じていないことも確認された。これらの結果は、Fe(1.5 nm) 薄膜の面直方向が磁化容易軸であることを示す磁化測定の結果と一致する。Fe(20 nm) 薄膜では、Fe の磁化容易軸は試料面内であるが、多磁区構造を有する non-collinear な磁化となっていることが MCD-HAXPES と磁化測定の結果から示唆された。Fe 薄膜の磁化状態を確認した上で、価電子帯 HAXPES 測定と DFT 計算との比較を行い、Fe(1.5 nm) 薄膜では MgO(001) 基板からの格子歪みと MgO/Fe 界面での Fe 3d-O 2p 軌道混成によって Fe 3d 軌道の縮退が解け、バルクの Fe とは異なる電子状態となっていることが明らかとなった。MgO に直に接する Fe 原子層は上部と下部の界面を合わせて 2 層であり、Fe(1.5 nm) 薄膜全体の 20% でしかないにも関わらず、MgO/Fe 界面が電子状態に与える影響が露わとなった。これらの結果から、MgO/Fe 界面での Fe 3d-O 2p 軌道混成と格子歪みが界面誘起 PMA において重要であることが明らかとなった。

磁場中 HAXPES による電子状態の測定は、垂直磁化状態の強磁性体薄膜に限らず磁場誘起相転移現象を示す物質・材料の研究を進める原動力となりうる。現時点では、試料位置にて 1 kOe の磁場ではあるが、今後 10 kOe 以上の磁場中 HAXPES 測定を行うための開発を行っていく予定である。これにより磁場誘起相転移現象を示す材料系にも対象範囲が広がり、電子状態の観点から相転移現象を理解

できるものと考えられる。加えて、電圧印加オペランド HAXPES 測定は我々のビームラインで既に実現されており^{5,28,29)}、近い将来には電場磁場複合環境下での電場-磁場がトリガーとなる相転移現象を電子状態、磁気状態の観点から研究することが可能となるであろう。

謝辞

本稿で紹介した成果は、水口将輝、辻川雅人、白井正文ら各氏との共同研究で得られたものである。各氏に心より感謝する。SPRING-8 BL15XU での HAXPES 測定は、NIMS 高輝度放射光ステーションの課題 (2014B4606 および 2015B4606) として行われた。また、JST CREST (課題番号: JPMJCR1524) ならびに文部科学省元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉(課題番号: JPMXP0112101001) の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) S. Ueda, Y. Iwasaki and S. Ushioda: Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6417 (2003).
- 2) G. Steierl, G. Liu, D. Iorgov and J. Kirschner: Rev. Sci. Instrum. **73**, 4264 (2002).
- 3) Y. Takata *et al.*: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **547**, 50 (2005).
- 4) K. Kobayashi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **83**, 1005 (2003).
- 5) S. Ueda: J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **190**, 235 (2013).
- 6) S. Ueda *et al.*: AIP Conf. Proc. **1234**, 403 (2010).
- 7) J. H. D. Eland *et al.*: Phys. Rev. Lett. **90**, 053003 (2003).
- 8) 城 健男, 今田 真: 固体物理 **27**, 177 (1992).
- 9) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- 10) P. Carra *et al.*: Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- 11) L. Baumgarten, C. M. Schneider, H. Petersen, F. Schafers and J. Kirschner: Phys. Rev. Lett. **65**, 492 (1990).
- 12) G. van der Laan: J. Magn. Magn. Mater. **148**, 53 (1995).
- 13) S. Ueda *et al.*: Appl. Phys. Express **1**, 077003 (2008).
- 14) S. Ikeda *et al.*: Nat. Mater. **9**, 721 (2010).
- 15) C. H. Lambert *et al.*: Appl. Phys. Lett. **102**, 122410 (2013).
- 16) J. W. Koo *et al.*: Appl. Phys. Lett. **103**, 192401 (2013).
- 17) J. Okabayashi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **103**, 102402 (2013).
- 18) J. Okabayashi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **105**, 122408 (2014).
- 19) K. Nakamura *et al.*: Phys. Rev. B **81**, 220409(R) (2010).
- 20) H. X. Yang *et al.*: Phys. Rev. B **84**, 054401 (2011).
- 21) M. Tsujikawa *et al.*: J. Appl. Phys. **109**, 07C107 (2011).
- 22) Y. Miura, M. Tsujikawa and M. Shirai: J. Appl. Phys. **113**, 233908 (2013).
- 23) S. Ueda, M. Mizuguchi, M. Tsujikawa and M. Shirai: Sci. Technol. Adv. Mater. **20**, 796 (2019).
- 24) J. Takaobushi *et al.*: Phys. Rev. B **76**, 205108 (2007).
- 25) T. Kawaguchi *et al.*: Phys. Rev. B **95**, 014432 (2017).
- 26) S. Ueda and I. Hamada: J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124706 (2017).
- 27) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interf. Anal. **21**, 165 (1994).
- 28) Y. Yamashita *et al.*: e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **8**, 81 (2010).
- 29) T. Tsuchiya *et al.*: ACS Nano **10**, 1655 (2016).

著者紹介



上田茂典

物質・材料研究機構 主任研究員

E-mail: UEDA.Shigenori@nims.go.jp

専門：光電子分光，固体物理学

【略歴】

2000年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了，博士(工学)。同年，理化学研究所フロンティア研究員。2005年，高輝度光科学研究センター博士研究員。2006年，物質・材料研究機構研究員。2012年より現職。

Magnetic circular dichroism in photoemission from magnetic materials measured with hard X-ray photoelectron spectroscopy under an applied magnetic field

Shigenori UEDA Synchrotron X-ray Group, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract It is well known in electron spectroscopies that the electron trajectory is affected by a Lorentz force under a magnetic field. By reducing the Lorentz force for photoelectrons emitted from a sample with an applied magnetic field of 1 kOe (0.1 T), hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) is now applicable to samples under a magnetic field. Magnetic circular dichroism in core-level HAXPES directly reveals the perpendicular magnetization due to the ferromagnet/insulator interface-induced magnetic anisotropy. The interface-induced magnetic anisotropy is discussed through the analysis of the valence band HAXPES spectra.