

X線吸収分光で探る表面の磁性と構造

東京大学大学院理学系研究科 雨宮健太

1. 磁性薄膜における表面・界面の重要性

近年のめざましい技術進歩によって、原子層レベルで膜厚を制御した磁性薄膜（あるいは磁性多層膜）が容易に作成できるようになり、磁気記録メディアなどに盛んに応用されている。当然のことながら、膜厚が薄くなればなるほど表面や界面の影響が無視できなくなってくる。表面・界面においては、格子定数の変化やポテンシャルの急激な変化が磁性に対して劇的な影響を及ぼすが、そのひとつの例が磁気異方性である。古典電磁気学的に考えると、薄膜は面内方向に磁化容易軸を持つはずであるが、基板金属と薄膜の種類の選び方によっては面直磁気異方性を示す場合があり、面内磁気異方性に比べて記録メディアの記録密度が飛躍的に高まるという応用的な側面からも注目されている。このような特異な磁気異方性の多くは、表面・界面の影響によって生じている。

さて、表面と聞いてすぐに思いつくのは酸化による磁性の劣化であろう。これはいわば負の影響であり、面白くもなんともないと思うかもしれないが、逆に積極的に分子を吸着させることによって磁性をコントロール出来る例を紹介しよう[1]。図1はCu(100)単結晶上に成長したNi薄膜の磁気異方性の膜厚依存性を示しているが、清浄な状態(超高真空中)ではおよそ10原子層(ML)を境に面内から面直へと磁化容易軸が変化する。ところがこれにCOを吸着させると、この転移膜厚が7 ML付近にまでシフトするのである。つまり、例えば8 MLの薄膜にCOを吸着させると、それまで面内を向いていたスピンの面直へと回転することになる。吸着したCOの分子数はせいぜいNi 0.5 ML分程度なのに、たったそれだけのCOが薄膜全体のスピンを回転させるというのは興味深い。同様の現象はCo/Pd(111)薄膜でも発見されている[2]。

このように、磁性薄膜の表面というのは思ったよりも奥深く、そこで一体なにが起こっているのかを知る方法はないだろうか、というのが今回のテーマである。

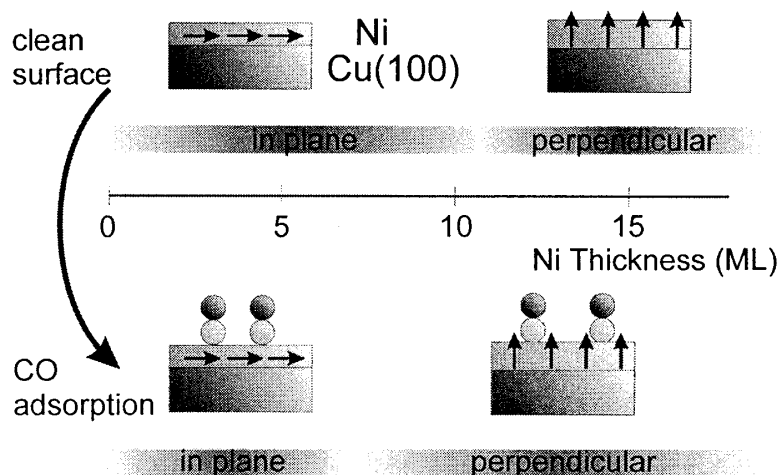


図1 Cu(100)単結晶上に成長したNi薄膜の磁気異方性

2. 円偏光X線を用いた磁気観測 — X線磁気円二色性(XMCD)—

磁性の研究手法は数多くあるが、数原子層レベルの薄膜を測定できるだけの感度を有し、しかも超高真空中で測定しなければならないとなると、非常に限られてしまう。それらの中で、Magnet-optical Kerr effect (MOKE)は現在でも第一線で用いられている測定法である。これは直線偏光した光(通常はレーザーと偏光子を用いる)を試料に照射し反射光の偏光成分を観測すると、試料が磁気モーメントを持つ場合、偏光面が回転するとともにわずかに楕円偏光になることを利用したものである。残念ながら元素選択性はないので試料全体の合計を見ることしかできず、また磁気モーメントの絶対値を定量的に求めることは難しい。

X線磁気円二色性(x-ray magnetic circular dichroism; XMCD)は、放射光と呼ばれる波長可変の大強度X線源の出現によって発展した、強力な磁性研究手法である[3,4]。これは図2に示すように右回りの円偏光と左回りの円偏光とで各スピンに対する吸収強度が異なることを利用したものである。図の右側に示したのは8 MLのNi薄膜に対して測定した左右円偏光に対する吸収スペクトルとその差分であるが、この程度の薄膜でも明瞭なシグナルが観測できる。XMCDの特長をまとめると以下ようになる。

1. 内殻準位からの共鳴吸収を用いているため、元素に応じた特定のエネルギー付近でのみ観測される。すなわち元素選択性を有する。
2. 磁気総和則(Sum rules; 後述)によりスピン磁気モーメント、軌道磁気モーメントを別々に定量的に求めることが出来る。
3. 感度が高い(試料の量にもよるが、 $0.01 \mu_B/\text{atom}$ 程度でも検出できる)。
4. 測定のために必要なセットアップはX線が照射できるポートと吸収を観測するための検出器だけであるので様々な試料に対応できる。多くの場合、検出はX線吸収に伴って放出される電子(Auger電子とその二次電子)を捕らえることによって行い、最も単純には試料を電流計につないでおき、電子が放出することによって流れる電流を検出するだけでよい。もちろんチャンネルトロンのような電子検出器を用いることも多い。

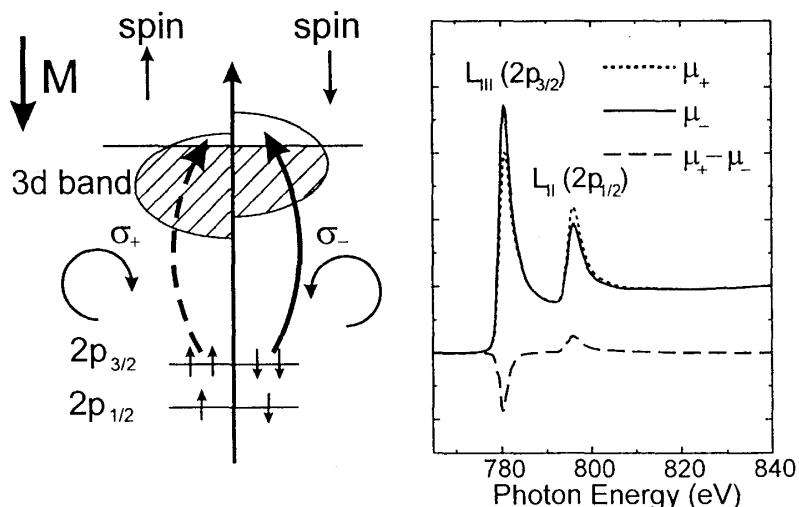


図2 XMCDの概念図(左)とスペクトルの例(右)

XMCD の原理を $2p \rightarrow 3d$ 吸収について模式的に示したのが図 3 である。実線の矢印は Helicity(円偏光の向きを表すもの[3,4])が正, 点線が負の場合を示しており, それぞれについている丸数字が相対的な遷移確率である。例えば Helicity が正の場合, $2p_{3/2}$ からの遷移(L_{III} 吸収と呼ぶ)ではいわゆる上向きスピンへの(相対)遷移確率が 25 であるのに対し下向きへは 15 しかないが, Helicity が負だとこれが逆転する。なお図 3 は(a)が軌道磁気モーメントが無い場合, (b)が一般の場合を示しており, 下段の XMCD スペクトル(試料の majority spin が Helicity と平行な場合の遷移強度 $[\mu_{\uparrow\uparrow}]$ から反平行な場合のそれ $[\mu_{\uparrow\downarrow}]$ を引いたもの)は(a)では L_{III} 吸収と L_{II} 吸収が対称的になるのに対し(b)では非対称になる。このような, スピン・軌道磁気モーメントと XMCD スペクトルの関係を定量的に表したのが磁気総和則(Sum rules)であり[5,6], この発見により XMCD は飛躍的に発展した。正確な式の形は文献に譲るが, 図 4 にスペクトルを積分したものとモーメントの符号の関係を示す。

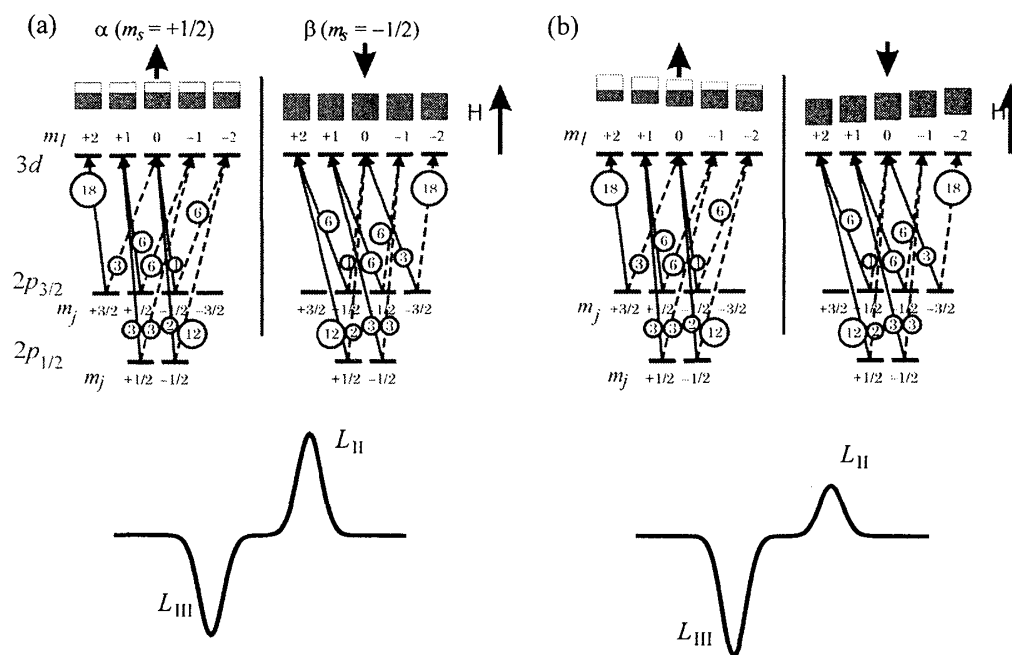


図 3 XMCD の原理

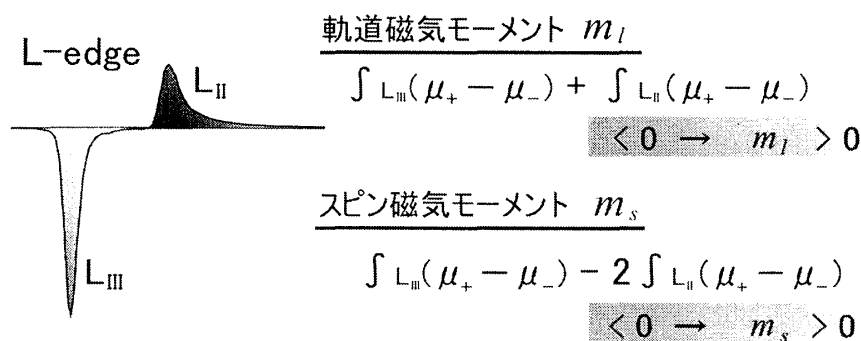


図 4 L 吸収端 XMCD における磁気総和則(Sum rules)[5,6]

3. 薄膜磁性の深さ方向分布

通常の MOKE や XMCD では薄膜全体の平均的な情報を得ることはできるが、例えば表面がどうなっているか、ということは直接には観測できない。そこで従来は様々な膜厚の試料に対して磁化を測定し、そこから各層の磁化を推測するしかなかった。図 5 に Fe/Cu(100) 薄膜の磁性を MOKE によって調べた例を示す。領域 I と呼ばれる膜厚の薄いところではシグナルが膜厚に比例しており、膜全体が一樣に磁化されていることが予想される。ところが領域 II になるとシグナルはほぼ一定になり(左)、低温では弱い振動が見られる(右)。これは表面 2 層程度が強磁性的に、それより深いところが反強磁性的になっているためと解釈されている。しかしこれはあくまでも間接的な情報である。もうひとつの例として、Co/Cu(100) 薄膜の表面・界面における軌道磁気モーメントの増大を XMCD によって示唆した実験を図 6 に示す。Sum rules によって求めた軌道・スピン磁気モーメントの比(M_L/M_S)が、膜厚の減少とともに大きくなっていくが、これも間接的な証拠でしかない。

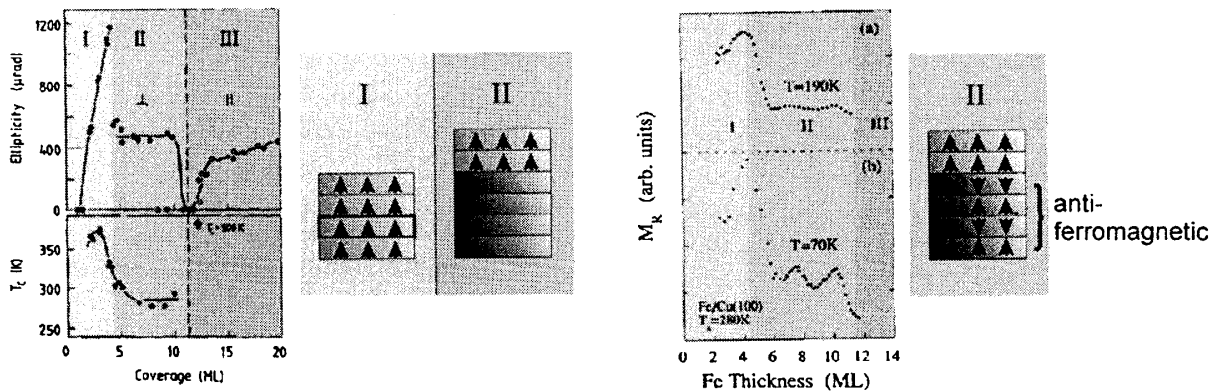


図 5 Cu(100)単結晶上に成長した Fe 薄膜の磁性の深さ方向分布[Ref. 7(左), 8(右)]

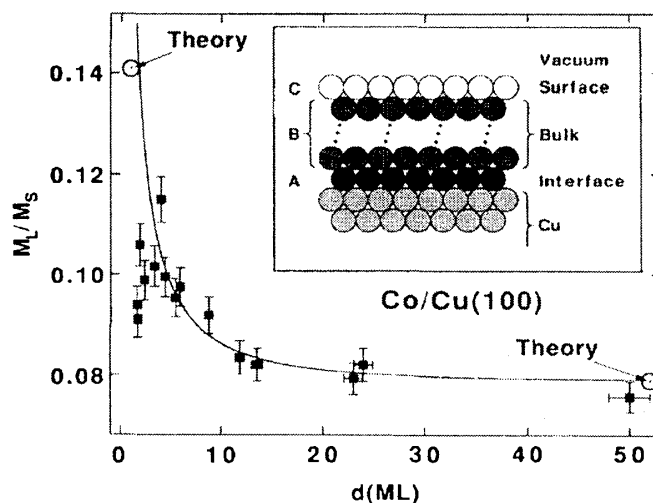


図 6 Cu(100)単結晶上に成長した Co 薄膜における、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの比(M_L/M_S)の膜厚依存性[9]

4. 深さ分解 XMCD 法の開発

前節で示した例では、それぞれの層の磁化が膜厚を変えることによって変化しない、という仮定があつて始めて、薄膜磁性の深さ方向分布を決定することが出来る。しかしこの仮定はしばしば正しくなく、より直接的な手法が望まれていた。そこで最近我々のグループでは、XMCD に深さ分解を持たせることに挑戦した[10]。その原理を簡単に説明する。

上述のように XMCD 測定においては、X 線吸収に伴って放出される電子を検出することによってスペクトルを得ることが出来る。このとき、試料の奥深くから放出された電子は固体の中を進むうちに次第に減衰してしまうため、あまり深いところからは出てこれないことは良く知られている。図 7(a)に示すように、同じ深さから出てくる場合でも、試料表面に対して垂直に放出された電子に比べて、斜め方向に放出されたものはそれだけ長い距離を通らねばならず、より減衰を受けやすい。つまり、試料に垂直な方向で検出される電子は比較的深いところの情報も含むのに対し、検出角度が浅くなればなるほど、表面近くの情報の占める割合が増えてくる(検出深度[Probing Depth]が浅くなる)。このことを利用し、様々な出射角 θ_d に対する XMCD スペクトルを測定して、そこから深さ方向の磁気情報を得るのが深さ分解 XMCD 法である。

例えば図(b)の右側のように一様に磁化された試料の場合、(規格化された)XMCD 強度は Probing Depth によらないのに対し、表面だけが磁化された試料では表面敏感になるほど(Probing Depth が小さくなるほど)強い XMCD シグナルが得られる。ここで気をつけたいのは、XMCD は通常、正負の Helicity に対する吸収強度の差を十分エネルギーの高い位置での強度(共鳴吸収ではないので磁気状態に依存せず、試料の量に関する情報だけが得られる)で割り算して表すという点である。すなわち、規格化された XMCD は Probing Depth に応じた減衰分を重みとしてかけた加重平均になる。

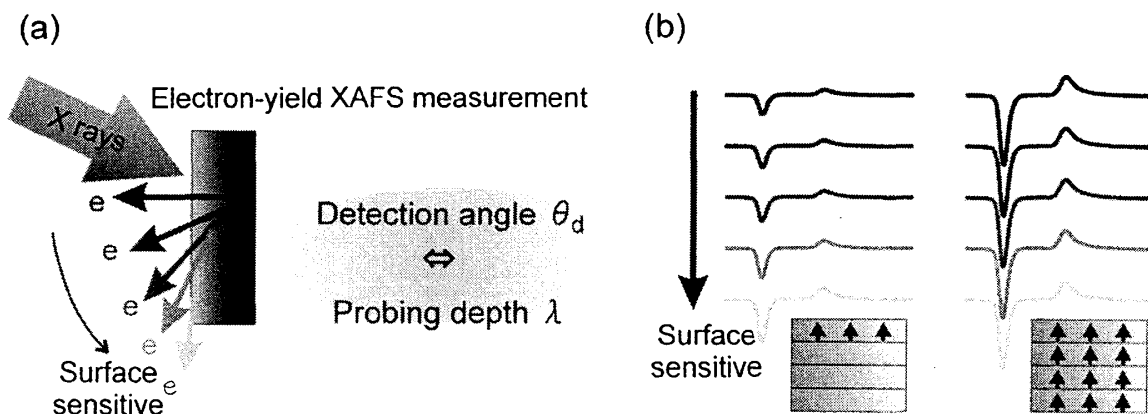


図 7 深さ分解 XMCD 法の模式図

それでは次に、この直感的な説明を数式にしてみよう。最初に以下のようにパラメータを定義する。

- $\mu(n)$: 表面 n 層目の吸収係数
- d : 層間距離
- θ : 表面垂直からはかった入射角

N : 膜厚（層数）

すると、表面 n 層目における入射光強度 $I_0(n)$ は次のようにかかる。

$$\begin{aligned} I_0(n) &= I_0 \prod_{k=1}^{n-1} \exp\left[\frac{-\mu(k)d}{\cos\theta}\right] \\ &= I_0 \exp\left[\frac{-d}{\cos\theta} \sum_{k=1}^{n-1} \mu(k)\right] \end{aligned} \quad (1)$$

ここで I_0 はもともとの入射光強度である。表面 n 層目における吸収に伴い放出される電子のうち、検出されるものを $Y(n)$ とすると次のようになる。ここで、 λ_e は電子検出器の検出深度である。

$$\begin{aligned} Y(n) &= CI_0 \exp\left[\frac{-d}{\cos\theta} \sum_{k=1}^{n-1} \mu(k)\right] \mu(n) \prod_{k=1}^{n-1} \exp\left[\frac{-d}{\lambda_e}\right] \\ &= CI_0 \mu(n) \exp\left[\frac{-d}{\cos\theta} \sum_{k=1}^{n-1} \mu(k)\right] \exp\left[\frac{-d(n-1)}{\lambda_e}\right] \end{aligned} \quad (2)$$

従って最終的に検出される電子数 Y (I_0 で規格化したもの) は次のように書ける。

$$\begin{aligned} Y &= \frac{1}{I_0} \sum_{n=1}^N Y(n) \\ &= C \sum_{n=1}^N \mu(n) \exp\left[-\frac{d}{\cos\theta} \sum_{k=1}^{n-1} \mu(k) - \frac{d(n-1)}{\lambda_e}\right] \\ &= C \sum_{n=1}^N \mu(n) \exp\left[-d \left\{ \frac{n-1}{\lambda_e} + \frac{1}{\cos\theta} \sum_{k=1}^{n-1} \mu(k) \right\}\right] \end{aligned} \quad (3)$$

さらに実際のスペクトルは基板からのバックグラウンドを含むので、

$$Y = C \sum_{n=1}^N \mu(n) \exp\left[-d \left\{ \frac{n-1}{\lambda_e} + \frac{1}{\cos\theta} \sum_{k=1}^{n-1} \mu(k) \right\}\right] + C' B \quad (4)$$

と書くのが妥当であろう。ここで B は薄膜を蒸着する前の清浄基板について全く同様に測定して得られたスペクトルである。さてこれを実際のスペクトルと比較するのであるが、そのためには C と C' を決めなくてはならない。これには、共鳴吸収が起こり始める少し前のエネルギー (pre edge と呼ぶ) における吸収係数 μ_{pre} と共鳴吸収の領域より十分高いエネルギー (post edge) における吸収係数 μ_{post} を用いると良い。これら二つの吸収係数は試料の磁氣的・化学的状態によらず一定と考えてよいので、この二つのエネルギーにおいて、 Y が実測値に一致するように C と C' を決めることになる。

なお、この作業はそれぞれの検出深度(検出角に対応)に対するスペクトルについて独立に行う必要がある。というのは、実際の実験のセットアップでは検出効率は確実に検出角に依存するからである。逆にいえば、この規格化の操作により検出効率の不一致という問題を解決できる。

図8に実際の実験のセットアップ例を示す。(a)の場合には検出器の上にスリットを置き、試料を動かす(もちろん検出器を動かした方がより良い)ことによって検出角 θ_d を制御する。しかしこの場合にはそれぞれの θ_d に対して全く同じ測定を繰り返す必要があり、膨大な時間がかかる。これを大幅に改善したのが(b)のセットアップであり、電子検出器の下に蛍光板を置き、CCDカメラで蛍光を捕らえることによって全ての θ_d に対するデータを一度に得ることができる。

Fe/Cu(100)薄膜で得られたデータを図9に示す。 $\theta_d = 15$ に比べて $\theta_d = 0$ の方がCuのシグナルがはるかに小さく、確かに表面敏感であることがわかる(ピーク部分は磁気状態によって変化するので、高エネルギー側の平らな部分の高さ[Edge Jumpと呼ぶ]で比べる必要がある)。Edge Jumpの膜厚依存性から Probing Depth を見積もったのが図10である。

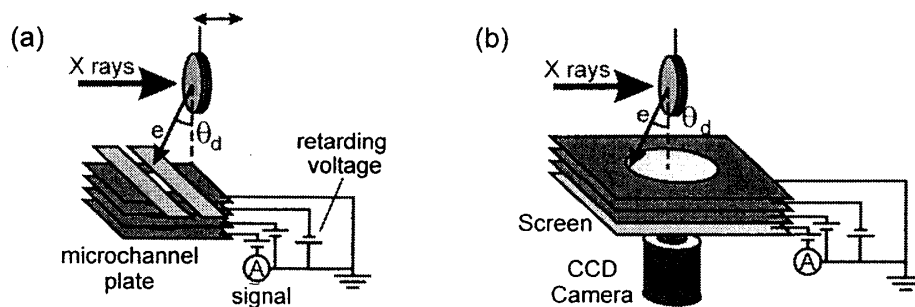


図8 深さ分解 XMCD 測定のセットアップ

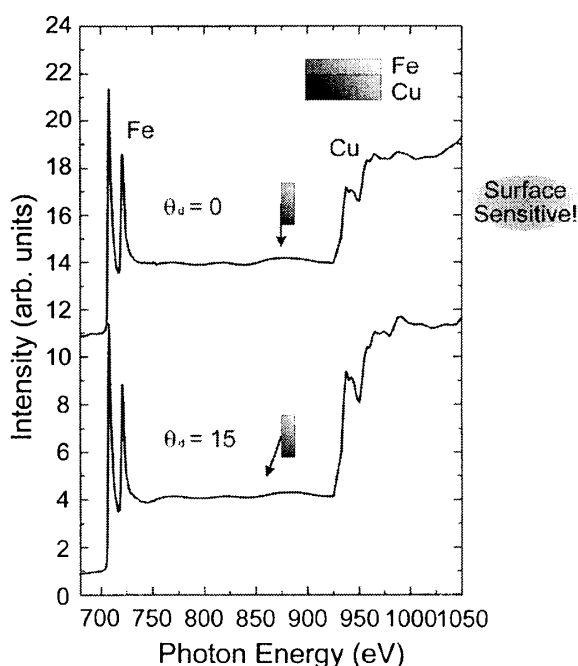


図9 Fe と Cu のシグナルの検出角依存性

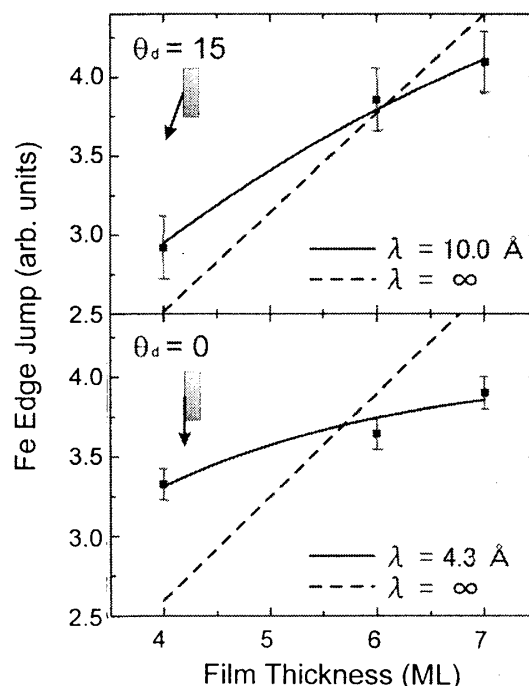


図10 Edge Jump による検出深度の見積り

5. Fe/Cu(100), Fe/Ni/Cu(100)等における磁性の深さ方向分布

最後に、上述の Fe/Cu(100)薄膜に対して深さ分解 XMCD を適用した結果を示す[10]。なお、Fe/Ni/Cu(100)については、当日紹介することにする。さて、いくつかの検出角 θ_d に対して測定した XMCD スペクトルを示す。4 ML の Fe 薄膜では θ_d によらずほぼ一定の XMCD シグナルが得られるのに対し、6 ML になると θ_d が小さくなるほど(表面敏感になるほど)強いシグナルが得られ、4 ML では全体が一様に、6 ML では主に表面近傍が磁化されていることが直接わかる。

より詳しい磁気状態は図 12 から明らかになる。膜厚による変化は上述の通りであるが、重要なのは 7 ML の薄膜の場合に 200 K から 130 K に温度を下げたにもかかわらず、XMCD 強度が小さくなっていることである。これは、200 K では表面 2 層程度が強磁性的になっていて内部はほぼ非磁性であるが、130 K では内部の Fe が反強磁性的(3 層目は表面 2 層とは逆向き)になっていると考えることで説明できる。基本的に電子収量は表面に敏感であるので、内部の反強磁性領域の中でも表面に近いところほどスペクトルへの寄与が大きい。そのために 130 K においては内部層の寄与は表面層とは逆になり、見かけ上の XMCD シグナルを減少させたと考えられる。過去の研究[9]では 200 K 程度以下で反強磁性秩序が現れ始めると報告されているが、図 12 のデータはそれを直接的に裏付けるものである。

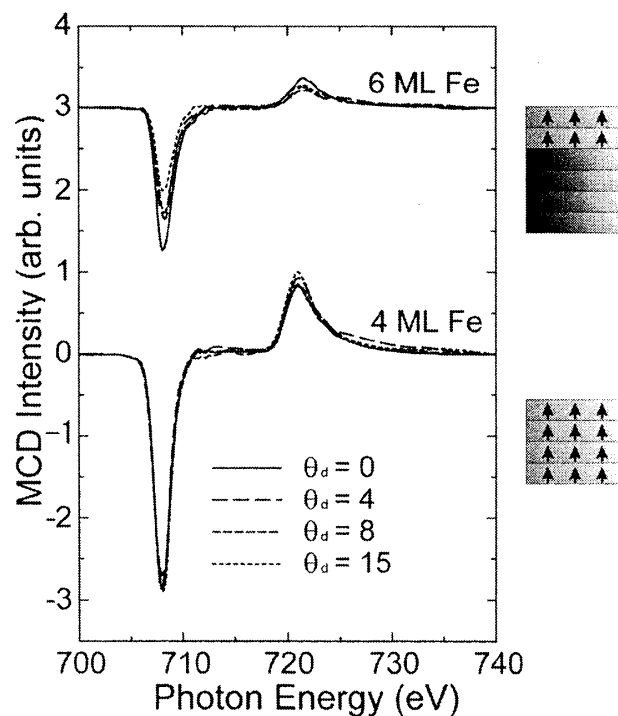


図 11 Cu(100)上に成長した 4 ML, 6 ML Fe 薄膜に対する XMCD の検出角依存性(110 K)

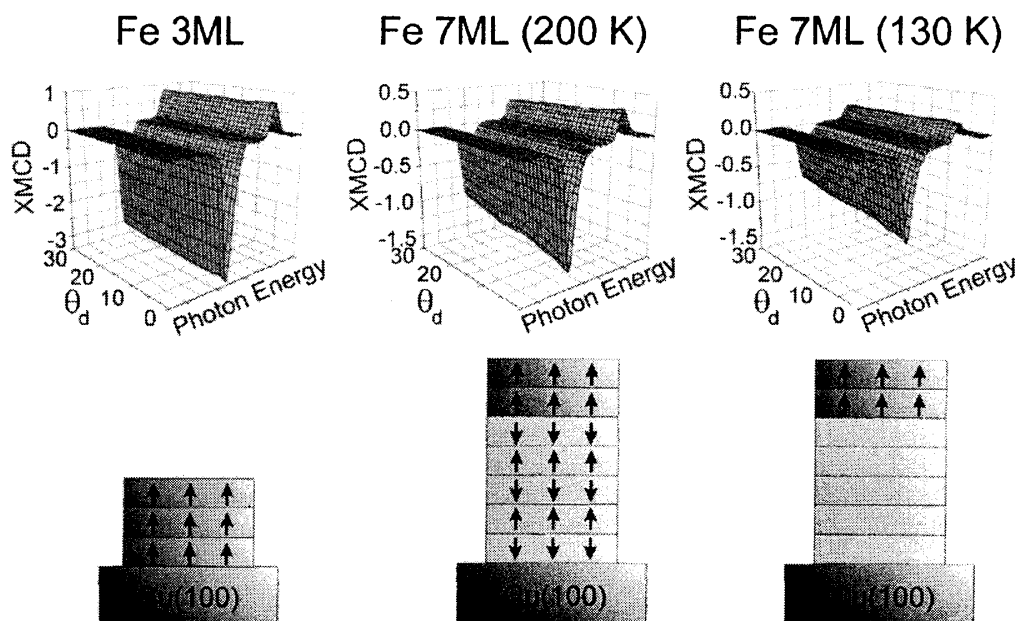


図 12 Fe/Cu(100)薄膜に対する深さ分解 XMCD の膜厚，温度依存性と磁気モデル

6. 将来の展望

深さ分解 XMCD 法の応用範囲は非常に広いが，さらにこの手法はそのまま通常の X 線吸収分光法(x-ray absorption fine structure; XAFS)に適用できる。XAFS は，元素選択的に局所構造(結合距離，吸着サイト，配向)や電子状態を知ることが出来るので，これらの情報を深さ分解して得ることにより，構造と物性を研究する上で非常に重要な役割を果たすと思われる。

- [1] R. Vollmer et al., Phys. Rev. B 60 (1999) 6277.
- [2] D. Matsumura et al., Phys. Rev. B 66 (2002) 024402.
- [3] J. Sthör and Y. Wu, in “*New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*”, edited by A.C. Schiachter and F.J. Willeumier (Kluwer Academic, Netherland, 1994).
- [4] 小出常晴 「新しい放射光の科学」 第 4 章「磁性体の軟 X 線内殻磁気円二色性」
菅野暁，藤森淳，吉田博 編 講談社サイエンティフィック
- [5] B. T. Thole et al., Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1943.
- [6] P. Carra et al., Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 694.
- [7] J. Thomassen et al., Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3831.
- [8] D. Li et al., Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3112.
- [9] M. Tischer et al., Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1602.
- [10] K. Amemiya et al., J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S561.