

スピン偏極走査電子顕微鏡 (スピン SEM) による磁区観察

Spin-Polarized Scanning Electron Microscopy

孝橋 照生^a, 松山 秀生^b

Teruo Kohashi and Hideo Matsuyama

^a (株)日立製作所研究開発グループ^b 北海道大学大学院理学研究院物理学部門

要旨 2次電子のスピン偏極度を信号とする数 nm レベルの高分解能磁区観察技術として、スピン偏極走査電子顕微鏡 (スピン SEM) が知られている。3次元的な磁化方向解析機能を有することや、表面平滑性や厚さ等の試料形状に対する制約が緩いこと等、独自の特長を活かして、スピン SEM は基礎的な磁性研究や磁気デバイスの評価等、様々な研究分野で使われてきた。本稿ではスピン SEM の原理や構造に関して簡単に紹介し、さらに NdFeB 焼結体磁石の粒界相磁性評価等、最近のスピン SEM データを含めていくつかの観察例を紹介する。

キーワード: 磁区, スピン偏極, 2次電子, NdFeB

走査電子顕微鏡を用いたイメージング技術においては、2次電子、反射電子など様々な検出信号を利用したイメージングが可能である。単純に2次電子の数を検出して試料表面の凹凸を画像化する2次電子 (SE, Secondary Electrons) 像、形状に加えて表面組成変化にも敏感な反射電子 (BSE, Backscattered Electrons) 像、プローブ電子により励起された特性 X 線を検出して材料の構成元素種を画像化するエネルギー分散 X 線分光 (EDX, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 像や WDX (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) 像等がある。ここで紹介するスピン偏極走査電子顕微鏡 (スピン SEM)^{1~4)} は、2次電子の持つスピン偏極ベクトルを検出、その向きや大きさを画像化する磁気イメージング技術である。磁性体においては内部電子のスピン偏極が磁化の起源であるため、この手法においては磁化のマッピング、或いは磁区構造の可視化が可能となる。

2次電子スピンの検出方法に関しては顕微鏡 48 巻 1 号の特集⁵⁾ で報告しているので参照して頂きたい。本技術の特長を簡単にまとめると、以下のようになる。まず空間分解能はプローブ電子線径で殆ど決められ、現状は 3 nm に達しており⁶⁾、磁区観察法の中では高分解能である。このレベルの分解能があると、例えば高密度磁気記録ビットの形状を詳細に分析することが可能となる⁷⁾。またスピン偏極ベクトルの 3 成分を検出できるため⁸⁾、磁化の方向を 3 次元的に解析する

ことができる。これにより、例えば磁気異方性の変化を温度の関数として調べることに成功している⁹⁾。また、検出信号である 2 次電子スピン偏極度は試料表面の凹凸に依存しないので (磁化情報のみを抽出)、試料表面の平坦性に対する制限は緩く、例えば後述するような 3 次元的な構造を持つ磁気デバイスや¹⁰⁾、磁石材料の破断面¹¹⁾ においても磁区像を取得することができる。さらに probing depth が約 1 nm と薄いため、測定対象の薄膜の磁化を下層のものと分離して検出することが可能である。その反面、表面の清浄性が必須となり、大気から持ち込んだ試料は基本的には Ar⁺ イオンミリングなどの表面清浄化の処理が必要である。また測定中も表面を清浄に保つ必要があり、観察室は 10⁻⁸ Pa レベルの真空度を維持している。

本稿では、磁性体の持つ磁化と 2 次電子スピン偏極度の関係やスピン SEM の構造を簡単に説明した後、いくつかのスピン SEM の測定例を紹介する。

1. 磁化と 2 次電子スピン偏極

電子は電荷の他にスピン (スピン角運動量) という物理量をもっている。この電子スピンは上向き、あるいは下向きのどちらかしかとれない量子力学的なものであり、磁性の源となる。物質内で電子の軌道はバンド構造をとり、バンド内では各軌道はエネルギーに関してほぼ連続的に分布し、電子は低エネルギー側から順に入ることになる。非磁性体ではアップスピン、ダウンスピンのバンド構造が同じであり、フェルミ準位まで電子が詰まった状態ではアップスピンとダウンスピンをもつ電子は同数となり、磁化は生じない。しかし、強

^a 〒 350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼 2520

TEL: 049-296-6111; FAX: 049-296-5999

E-mail: teruo.kohashi.fc@hitachi.com

2017 年 8 月 31 日受付, 2017 年 10 月 20 日受理

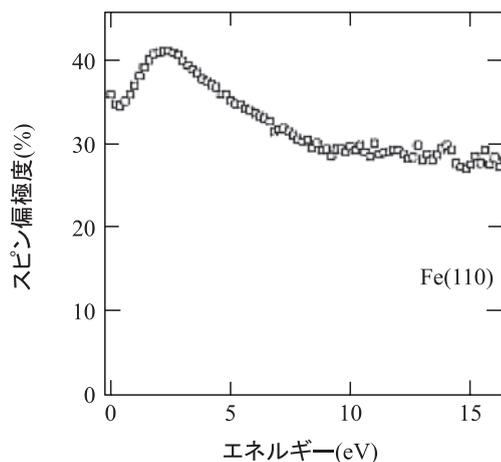


図1 Fe(110)面からの2次電子のスピン偏極度のエネルギー依存性.

磁性体である鉄やコバルトにおいては、3d軌道の電子が起源となる交換相互作用により、アップスピンバンドとダウンスピンバンドがエネルギー方向に交換相互作用分だけずれるようになる。そのため、フェルミ準位まで電子を詰めていったとき、アップスピンとダウンスピンの電子数に差が生じ、磁化が発現することになる。このアップスピンバンドとダウンスピンバンドの電子が2次電子として真空中へ放出される時、そのスピンを保持して放出されることが考えられている。

図1に、Fe(110)からの2次電子が持つスピン偏極度のエネルギー依存性を示している¹²⁾。10 eV以上においては、スピン偏極度は28%程度で一定になっており、これはFeの3dバンドのスピン偏極度とほぼ等しく、他の3d強磁性金属についても認められる。つまり、10 eV以上のエネルギーを持つ2次電子は、3dバンドから直接、スピン偏極度を変化させる散乱を経ずに叩き出された2次電子と想定される。一方、10 eV以下の低エネルギー側ではエネルギーの減少に従って、2次電子スピン偏極度は増大している。この原因は、カスケード過程によりエネルギーを失って真空中に飛び出す電子は、スピンに依存した非弾性散乱を受け、アップスピン（多数スピンバンドと同方向のスピン）をもつ電子はダウンスピンのそれより平均自由行程が長いこと、またダウンスピンをもつ電子が非弾性散乱を受けるとき、アップスピンをもつ電子も励起することによる。

放出される2次電子のほとんどは、そのエネルギーが10 eV以下であるため、スピン偏極度測定においては数eVの2次電子を効率よく集め、搬送し、スピン偏極度を検出することが重要である。また、2次電子はカスケード過程で真空中へ放出されるので、表面に近い部分から放出される2次電子のスピン偏極度が強調され、結果として probing depth が浅くなる（鉄の場合0.6 nm）⁶⁾。

2. スピンSEMの構造

図2に我々のグループが保有するスピンSEMの構造の概

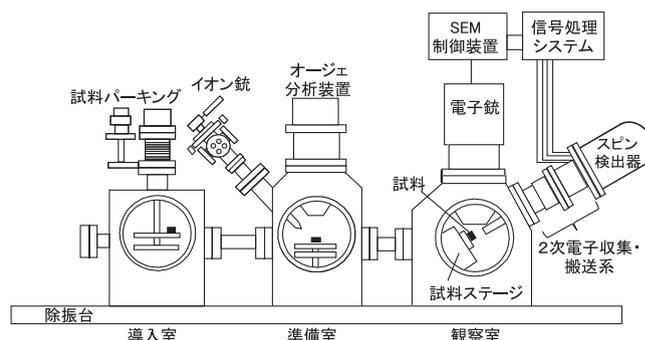


図2 スピンSEMシステムの一例.

略を示す。全体として、試料導入室、試料準備室、観察室の3つの真空チャンバから構成され、それぞれがゲートバルブで仕切られている。まず、試料は導入室にセットされ、導入室はターボ分子ポンプにより 10^{-6} Pa台に排気される。その後、試料は準備室に搬送され、ここで Ar^+ イオンミリング等により試料表面の清浄化処理が行われる。準備室はターボ分子ポンプやイオンポンプによって 10^{-7} Paレベルの真空度を維持しており、表面清浄性をチェックするためのオージェ分析装置も搭載されている。

清浄化処理が完了した後、試料は観察室に搬送される。観察室はイオンポンプによって、 10^{-8} Paレベルの真空度を維持しており、電子銃、試料ステージ、2次電子収集・搬送系に続いてスピン検出器等、スピンSEM観察の主要装備が搭載されている。スピン検出器からの信号は信号処理システムに送られ、各方向成分のスピン偏極度が解析される。この信号処理システムはSEM制御装置と接続されており、スピン偏極度データをSEMの走査信号と同期してマッピングすることによりスピンSEM像が描き出される。上述の3つのチャンバは全て除振台上に搭載されており、高分解能測定を想定した構成になっている。

スピンSEMの最大の特徴であるスピン検出器に関して述べる。我々のスピン検出器は、モット検出器と呼ばれるもので^{13,14)}、数十keVに加速した被測定電子線を重原子薄膜に照射し、入射電子線に対して対称に配置した1対の電子検出器で後方散乱した電子線を検出する。ここでターゲット薄膜の原子核と被測定電子間にスピン軌道相互作用が働くため、電子の散乱強度がスピンに依存して非対称になる。この非対称性を上記1対の電子検出器の検出信号より算出することで電子線の偏極度を決定することができる。また電子の加速電圧が数十kV程度と高いため、重原子薄膜表面の状態に比較的鈍感であり、超高真空中でなくても安定した動作ができる。反面、装置が大型になる欠点がある。

この原理の詳細は別稿⁵⁾に任せるとし、ここではその具体的な構造に関して述べる¹⁵⁾。図3に、モット検出器の典型的な構造を示す。図において、被測定電子線は下方から上方に搬送され加速管に入り、約100 keVに加速され、その後金薄膜に入射する。金薄膜の厚さが100 nm程度の場合、入射

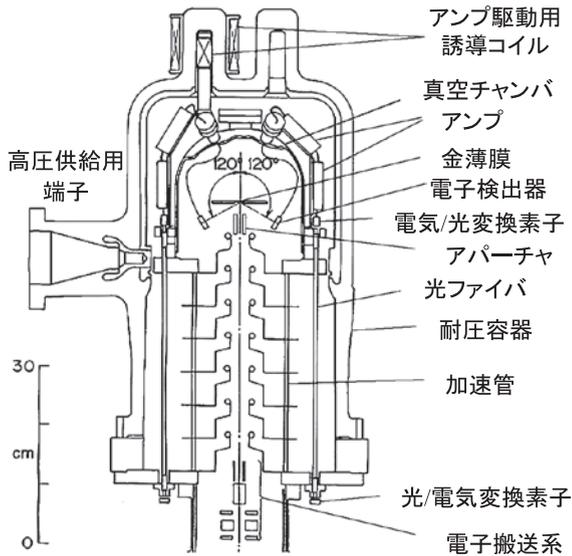


図3 モット検出器の構造図。

電子の大半は透過するが、後方散乱される極一部の電子を、電子線の入射方向に対して4回対称に配置した2対の電子検出器(x, y成分用)でカウントする。このモット検出器は加速管も含めてそれより上部は耐圧容器で覆われており、100 kVの高電圧は図で耐圧容器左側の端子から供給される。そのために電子検出器はもちろん、検出器からの信号を増幅するアンプ系も高電圧上に配置しなくてはならず、それらの駆動用の電源の供給、並びに信号の取出しには注意が必要となる。この例では、耐圧容器の外側から誘導コイルでアンプ系用の電源を供給している。また半導体検出器からの信号を一度光に変換し、光ファイバーを用いてグラウンドレベルまで信号を伝送し、そこで再び電気信号に変換して磁区像を作り出している。上記2対の電子検出器で試料面内2成分の偏極度を検出することが可能であるが、もう一成分(試料面に垂直な成分, z成分)は電子搬送系内にスピン回転器(ウィーンフィルター)を挿入し、電子の軌道を変えずにスピンのみを90°回転させ、検出できるようにしている⁸⁾。

3. スピンSEMの観察例

3.1 Fe/NiO(001)の磁区構造

反強磁性体は隣り合う電子スピンの反平行に整列する磁性体で、応用上重要な磁性材料である。特に強磁性体薄膜と接合し、その磁化を制御する材料として、例えばハードディスク装置(HDD)の再生ヘッド(磁気抵抗素子)などに広く使われている。しかし、強磁性体/反強磁性体界面での磁気的な相互作用の詳細は解明されておらず、デバイスの性能向上のためにも実験、理論両面での進展が望まれていた。実験の進展を阻む一つの大きな問題は、界面が原子レベルで平坦ではないため、そこでの反強磁性体のスピンは反平行に、あるいは平行(強磁性体的)に並んでいるという単純なものではないことによる。

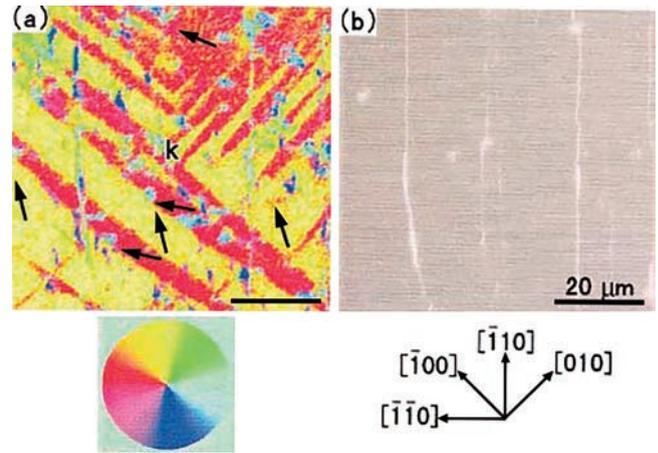


図4 NiO(001)上に蒸着したFe薄膜における磁区像(a)と形状像(b)。磁区像における磁化方向をカラーサークルで示す。

そこでスピン構造が既知であり、劈開性のある反強磁性体NiOを利用して、Fe/NiO(001)の界面での磁気的な相互作用の解明にスピンSEMを用いて挑戦した例を以下に示す¹⁶⁾。

超高真空中でNiOを劈開すると、原子レベルで平坦な(001)面を得ることができ、その面ではスピンは互いに反平行に配列している。劈開後すぐにFeを0.9 nm蒸着し、引き続きスピンSEM観察を超高真空中、室温で行った。

図4にFe/NiO(001)の磁区像(a)と形状像(b)を示す。(a)には赤と黄色の2種類の領域(磁区)が現れ、磁化方向が2方向あることを示している。その方向はカラーサークルを通じて判断でき、また図中黒矢印で示している。Feの磁区の境界はNiOの結晶方位 $[\bar{1}00]$ と $[010]$ 方向にほぼ平行である。反強磁性体NiOは(a)のような幾何学的な結晶方位を反映した磁区構造をとることがすでに報告されており、(a)の像はNiOの磁区構造がFeの磁化に転写されたことを示唆している。また(a)のFe薄膜の磁化方向は、NiOの磁区内で予想される反平行のスピンと垂直に結合していると解釈できる。これは界面での反平行のNiOスピンの若干Feスピン方向に傾くことで、Feスピンと平行なスピン成分を生じさせ、Feスピンとの交換エネルギーを減少させていると推測できる。これはKoon¹⁷⁾が理論的に予想していた結果を支持するものであり、理想的な界面で初めて実験的に示したものである。一方、(b)の形状像より、表面は平坦なテラスで構成されていることが分かるが、数百nmの幅の原子レベルで平坦なテラスより構成されていることを原子間力顕微鏡で確認している。これよりFe薄膜とNiO(001)界面が広い領域で理想的な界面を形成し、上記で述べたFeとNiOのスピン間で垂直結合していると考えている。

3.2 磁気ヘッド

スピンSEMは磁気デバイスの評価解析にも有効である。本節では記録再生に問題のある磁気ヘッドのスピンSEM評価の例を図5に示す¹⁰⁾。図5の下図に示すように磁気ヘッドを2つに分け、その片側部分をスピンSEMで観察を行っ

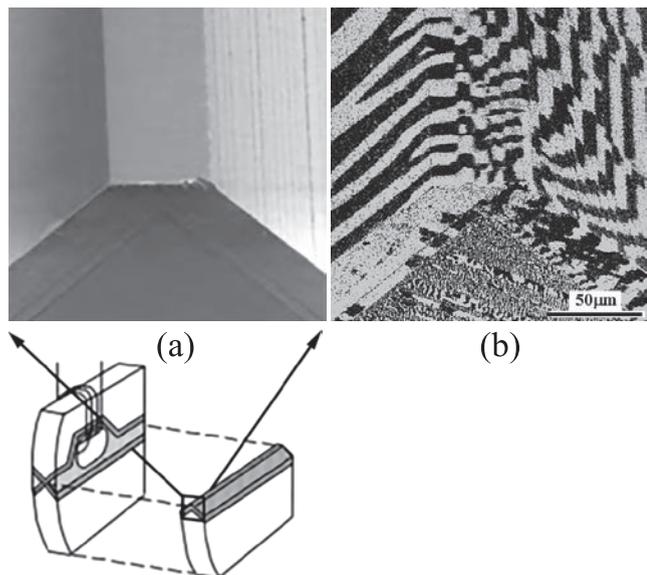


図5 磁気ヘッド部の形状像 (a) と磁区像 (b)。

た。形状像を (a) に、磁区像を (b) に示す。観察した部分は3次元的形状をしており、(a) の下部の暗い富士山形状の部分が端面となっており、上側中央部分が平面、左右部分が斜面部になっている。富士山形状の頂上部分が電磁石のギャップに当たる。このギャップ部から効率よく磁束を発生させるため、磁路の磁区を制御する必要がある。(b) の磁区像は水平方向の磁化成分を白黒で画像化している。像の左側の斜面部では斜面に沿った白黒のストライプが現れ、磁区の境界と磁化は平行となっている。一方、右側斜面部は白黒のストライプは上下方向に走っており、その境界（磁壁）では磁化のN極とS極が現れる。これは左側の磁区構造と比べ、磁気エネルギーが高い状態であり、磁束の応答が悪くなる。この原因は (a) の右側斜面部に上下に走る複数の線状痕にあることが分かった。成膜過程で右側斜面部の磁性膜にクレパス状の亀裂（線状痕）が入り、そこで磁気的な結合が切れたため、斜面左側のような安定な磁区構造にならなかったのである。本データにより、ヘッド製作プロセスへフィードバックし、デバイスの性能向上に寄与することができた。また (b) の下側端面でも鮮明な磁区コントラストが得られており、スピニングSEMは立体形状の試料の磁区構造を観察できることが分かる。

3.3 NdFeB 焼結体磁石の粒界磁性解析

最後に、NdFeB 焼結体磁石における、粒界相磁化評価実験に関して報告する。NdFeB 焼結体磁石は“最強の磁石”と言われる、非常に大きな保磁力と飽和磁化を持つ磁石であり、モータや発電機等、様々な分野で使われているが、その保磁力の高温特性等、まだ課題も有る。NdFeB 焼結体磁石の保磁力に大きな影響を与える要因として、厚さ数 nm 程度の2粒子粒界相の磁性が注目されている。従来は非磁性と考えられていたが、原子レベルでの組成分析が可能なアトムプローブにより、この2粒子粒界相が磁性を持つことが示唆され

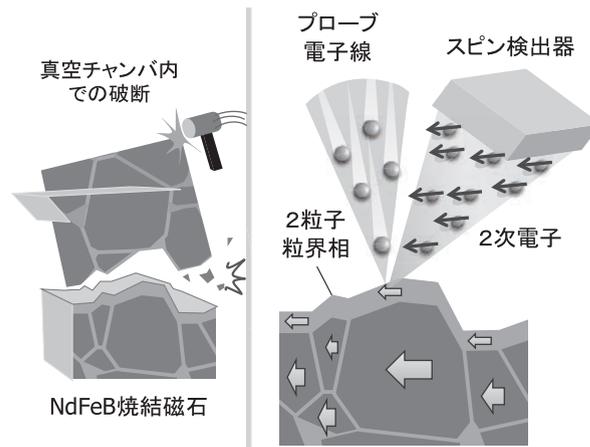


図6 スピニングSEMによるNdFeB 焼結磁石の破断面観察方法。

た¹⁸⁾。その後、その粒界相磁性の直接測定が、電子線ホログラフ¹⁹⁾、スピニングSEM¹¹⁾、X線MCD²⁰⁾という異なる手法において成され、いずれも有意な磁性を持つとの結論を提示した。ここではスピニングSEMによる粒界相磁性評価実験¹¹⁾を紹介する。

このNdFeB 焼結体磁石の2粒子粒界相は、飽和磁化が1.6 Tレベルの主相 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相) からなる数ミクロンの結晶粒に挟まれたもので、その厚さは2 nm程度である。従って、主相の影響を受けずに、粒界相の磁化のみを測定するには工夫が必要である。しかも粒界相は極めて酸化しやすく、大気中で結晶粒から切り離して測定することも難しい。上記の条件においても2粒子粒界相磁化を測定する方法として、スピニングSEMの真空チャンバ内でNdFeB 焼結体試料を破断し、その破断面に露出する粒界相の磁化をスピニングSEM測定することを考えた。破断面は大きな凹凸をもつことが想定されるが、2次電子量の多少はスピニング偏極度の大きさに影響を与えないため、破断面においてもスピニングSEM測定は可能である。また、基本的に真空チャンバ内での測定であり、酸化しやすい試料においても測定できる。加えて、probing depthが短いため、薄い2粒子粒界相であっても破断面における露出具合によっては測定できる。

上記の仮説を検証するため、実際にスピニングSEMチャンバ内でNdFeB 焼結体試料を破断し、その破断面観察を行った。概要を図6に示す。スピニングSEMのチャンバに挿入した試料に対し、その端部に衝撃を加えて破断する。破断面には本磁石の主相や粒界相が混在して露出することが予想されるが、それはスピニング偏極度の大きさに区別が可能と判断した。

図7 (a) に破断直後のスピニングSEM像を示すが、ここではスピニング偏極度の配向方向成分（写真横方向）を白黒のコントラストで表わしている。写真の大部分では非常に希薄な白黒のコントラストが観察されているが、中央部（破線で囲った部分）には強いコントラストの領域も観察されている。このコントラストの強弱はスピニング偏極度の大小、つまり磁化の大小を示しており、この写真において、中央部には大きな磁化

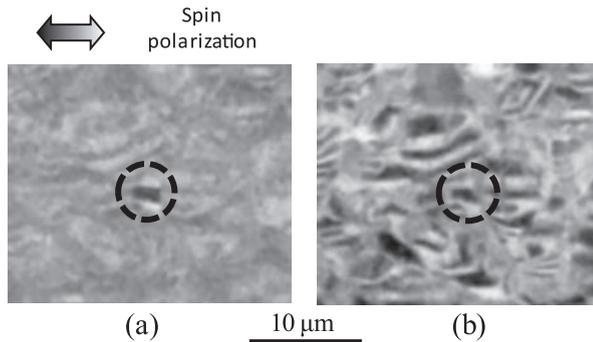


図7 NdFeB 焼結体のスピン SEM 像。配向方向である水平方向のスピン偏極度成分を白黒のコントラストで示す。(a) 破断直後、(b) 表面ミリング後。

の領域、それ以外は小さな磁化の領域が観察されていることになる。次に、本試料に対してスピン SEM チャンバ内で Ar^+ イオンミリングを施し、試料表面を数 nm 削った後に撮影した (a) と同じ領域のスピン SEM 像を (b) に示す。(a) と比較するとコントラストが強い領域が増えている。つまり、磁化の大きな領域が増えている。これらの結果は以下のように解釈できる。本試料の破断時に、多くの部分は粒界部で破断したため、破断面には粒界相が露出し、図 2 (a) に見られるように、大部分がコントラストの弱い、つまり磁化の小さい粒界相がスピン SEM で撮影された結果となった。しかし一部分は粒内破断により破断面に主相が露出したため、図 2 (a) の中央部のごく一部はコントラストが強く磁化の大きな領域となっている。そして、その後の Ar^+ イオンミリングにより、厚さ 2 nm 程度の粒界相は殆ど除去され、破断面の大部分に渡って主相が表面に露出し、コントラストが強くなったと考えられる。我々は Cu が粒界相に局在していることを利用して¹⁸⁾、破断面におけるマイクロオージェ²¹⁾ とスピン SEM を組み合わせ、上記の仮説を確認した。上記の結果は、前述の我々の仮定である、“真空チャンバ内の破断面スピン SEM 観察により粒界相磁化測定が可能である”ことを示唆している。実際には破断面における粒界相の厚さは未知なので、この部分がスピン SEM の probing depth より厚い箇所を選ばなくてはならない。我々は順次ミリングを進めながらスピン偏極度を測定する手法を考案、粒界相の十分厚い箇所を選定し、定量的に粒界相磁化を測定することに成功した。その結果、NdFeB 焼結体磁石の粒界相の磁化は十分に大きく、強磁性と結論付けている。

4. おわりに

磁気記録や永久磁石材料等、世の中の磁気デバイスの発展、また基礎物理における磁性の進展等、磁性計測のニーズが増加する環境において、スピン SEM は継続して発展を続けてきた。磁区観察技術には様々なものがあるが、2 次電子のス

ピン偏極度を検出するスピン SEM は、開発されてから 30 年以上が経つとはいえ、他の技術と比較するとまだ比較的若く、研究者人口も少ない。その分、まだ発展途上とも言える。実際、空間分解能の向上や定量性の向上等、改善への余地は充分に残されている。特にスピン検出器に関しては、その効率向上は取り組まれているものの、まだ充分ではない。スピン SEM ユーザーの拡大を阻害している大きな要因となっており、抜本的な改革が望まれるところである。スピン SEM の独自の特長を活かし、今後も活躍の場を広げていきたい。

謝 辞

本研究は、小池和幸氏、小瀬洋一氏、津野勝重氏、甕久実氏、荒木亮子氏、山本浩之氏、西内武司氏、広沢哲氏との共同研究の成果である。

文 献

- 1) Koike, K. and Hayakawa, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, L187-L188 (1984)
- 2) Unguris, J., Hembree, G.G., Celotta, R.J. and Pierce, D.T.: *J. Microsc.*, 139, RP1-2 (1985)
- 3) Oepen, H.P. and Kirschner, J.: *Scanning Microscopy*, 5, 1-16 (1991)
- 4) Allenspach, R.: *J. Magn. Magn. Mater.*, 129, 160-185 (1994)
- 5) 孝橋照生: 顕微鏡, 48, 15-19 (2013)
- 6) Koike, K.: *Microscopy*, 1, 177-191 (2013)
- 7) Kohashi, T., Konoto, M. and Koike, K.: *J. Electron Microsc.*, 59, 43-52 (2010)
- 8) Kohashi, T., Matsuyama, H. and Koike, K.: *Rev. Sci. Instrum.*, 66, 5537-5543 (1995)
- 9) Konoto, M., Kohashi, T., Koike, K., Arima, T., Kaneko, Y., Kimura, T. and Tokura, Y.: *Phys. Rev. Lett.*, 93, 107201 (2004)
- 10) Matsuyama, H. and Koike, K.: *Rev. Sci. Instrum.*, 62, 970-981 (1991)
- 11) Kohashi, T., Motai, K., Nishiuchi, T. and Hirose, S.: *Appl. Phys. Lett.*, 104, 232408 (2014)
- 12) Koike, K. and Furukawa, T.: *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3921 (1996)
- 13) Mott, N.F.: *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 124, 425-442 (1929)
- 14) Schull, G.G., Chase, C.T. and Myers, F.E.: *Phys. Rev.*, 63, 29-37 (1943)
- 15) Koike, K. and Hayakawa, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, 1332 (1983)
- 16) Matsuyama, H., Haginoya, C. and Koike, K.: *Phys. Rev. Lett.*, 85, 646-649 (2000)
- 17) Koon, N.C.: *Phys. Rev. Lett.*, 78, 4865-4868 (1997)
- 18) Sepehri-Amin, H., Ohkubo, T., Shima, T. and Hono, K.: *Acta Mater.*, 60, 819-830 (2012)
- 19) Murakami, Y., Tanigaki, T., Sasaki, T.T., Takeno, Y., Park, H.S., Matsuda, T., Ohkubo, T., Hono, K. and Shindo, D.: *Acta Mater.*, 71, 370-379 (2014)
- 20) Nakamura, T., Yasui, A., Kotani, Y., Fukunaga, T., Nishiuchi, T., Iwai, H., Akiya, T., Ohkubo, T., Gohda, Y., Hono, K. and Hirose, S.: *Appl. Phys. Lett.*, 105, 202404 (2014)
- 21) 小高智織, 森本英幸, 坂下信一郎: 日立金属技報, 25, 38-41 (2009)