

## スピン偏極走査電子顕微鏡 (スピン SEM)

## Spin-Polarized Scanning Electron Microscopy (Spin SEM)

孝 橋 照 生

Teruo Kohashi

(株)日立製作所中央研究所

**要 旨** スピン偏極電子技術を発展させてきた重要な要素のひとつが、スピン検出器の開発である。その検出技術を走査電子顕微鏡に取り入れ2次電子のスピン偏極度を解析し、磁区観察を可能にした装置がスピン偏極走査電子顕微鏡 (スピン SEM) である。この技術は開発されて30年近く経つが、現在でもその性能向上は続いており、他の磁区観察顕微鏡にはない特長を活かし、磁性体の基礎的な物性解明を目的とした学術的な研究のみならず、磁気記録デバイスや永久磁石材料等の評価、解析にも用いられている。本稿ではスピン SEM の原理、特に最大の特徴であるスピン偏極度検出に関して述べた後、スピン SEM を用いた HDD 記録媒体観察、並びに最近我々が搭載した試料加熱機構を用いた Co 単結晶の 500°C までの磁区観察例を紹介する。

キーワード：磁区、スピン SEM、スピン偏極、試料加熱機構

## 1. はじめに

磁性体が磁化を持つ起源を考えると、その主たる要因は内部の電子の持つスピンの方向に偏っていること、つまりスピン偏極していることにある。電子軌道に起因する軌道角運動量も磁化に寄与している場合もあるが、特に 3d 電子を主成分とする磁性体の場合は、電子スピンの偏極が磁化量の大部分を決めている。そしてこのような強磁性体試料に電子或いは光を照射し、内部の電子を放出させる際にも、これらの電子が持つスピン偏極は保たれ、むしろ増加する場合もあることが知られている<sup>1)</sup>。例えば、Fe(110) から放出された2次電子の場合、15 eV 以上のエネルギーを持つ2次電子は、ほぼ Fe の d バンドと同じスピン偏極度を示し、それ以下のエネルギーのものは d バンドの偏極度以上の値を示す<sup>2)</sup>。これは、高いエネルギーの2次電子は1次電子線によって直接 d バンドから励起されたものであるが、それ以下のエネルギーの電子はカスケード過程を経て、平均自由行程の長い多数スピンを持つ電子が多く放出されたものであるためである。2次電子の放出過程は複雑であるが、内部のスピン偏極度に相応のスピン偏極度を持っていることが判る。

このような理由により、強磁性体から放出された2次電子のスピン偏極度を測定すれば2次電子放出点の磁化情報を得ることができる。スピン偏極走査電子顕微鏡 (スピン SEM) はこの現象を利用した磁区観察装置で、走査電子顕微鏡を用いて強磁性体試料表面を一次電子線で走査し、放出2次電子のスピン偏極度をマッピングして磁区像を得るものである。この原理に基づき、スピン SEM は 1984 年に小池らによ

て世界ではじめて開発された<sup>3)</sup>。現在では米国、ドイツ、スイス等の研究機関も保有しており<sup>4-6)</sup>、欧米では2次電子のスピン偏極度を解析することを意識して Scanning Electron Microscopy with Polarization Analysis (SEMPA) と呼ばれることがあるが、基本的には同じ装置である。

他の磁区観察法と比べたスピン SEM の特長としては、以下の点が挙げられる。まず、走査電子顕微鏡であるため、空間分解能が高い。現在、スピン SEM の分解能は世界最高では 3 nm まで達している<sup>7)</sup>。また、試料の厚さや平坦性に関する制限が緩く、単結晶や磁気デバイス等、様々な形態の試料を観察することができる。また、後述するスピン偏極度の算出式から、被測定電子 (2次電子) の量が増減してもスピン偏極度の値は変化しないので、試料形状の凹凸の影響を排除して磁化情報を抽出することが可能である。そしてベクトル量であるスピン偏極度を決定できるため、磁区の形状だけでなく磁化の方向を3次元的に決定できる。また、Probing depth が約 1 nm であり、極めて表面敏感な測定ができる。しかし、これはその反面、試料表面に磁性体が剥き出しにならないと測定できないという、観察条件の制約にもなる。このため、スピン SEM 観察においては前処理として清浄な表面を持つ試料作製は重要で、例えばスピン SEM の真空チャンバ内において、製膜装置で試料を作る、或いは外から持ち込んだバルク試料を破断してその破断面を見る、等の方法が考えられる。また、外部から持ち込んだ試料において、表面の酸化膜、或いは磁性体以外の保護膜等で表面が覆われている場合は、観察前にスピン SEM の真空チャンバ内でアルゴンイオン等でミリングすることにより非磁性体を除去して磁氣的に清浄な表面を作る、といった方法も取り入れられている。

〒 350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼 2520  
2013 年 1 月 7 日受付

## 2. スピン偏極度検出

測定原理におけるスピン SEM の最大の特徴は、言うまでもなく 2 次電子のスピン偏極度を検出する点にある。電子線のスピン偏極度を測定できるスピン検出器はいくつか報告されているが、現在スピン SEM に用いられているスピン検出器は、モット検出器<sup>8,9)</sup>をはじめいずれも重原子ターゲットの原子核と 2 次電子スピンとのスピン軌道相互作用を利用したもので、入射方向に垂直な 2 成分を検出することができる。このスピン検出器は光電子分光の分野でも広く用いられている。図 1 に、スピン検出器に利用されているモット散乱の模式図を示す。紙面垂直方向にスピン偏極した電子線が重原子ターゲットに衝突し、後方散乱された電子を A, B 二つの電子検出器でカウントする。この場合、スピン偏極度は

$$P = 1/S \cdot (N_A - N_B) / (N_A + N_B) \quad (1)$$

として計算される。ここで  $N_A$ ,  $N_B$  はそれぞれ A, B の電子検出器がカウントする電子数で、 $S$  はシャーマン関数と呼ばれモット散乱の条件によって決まる定数である。この式より、スピン偏極度を求めるには  $N_A$ ,  $N_B$  の比が重要であり、比が保たれているのであれば  $N_A$ ,  $N_B$  が増減してもスピン偏極度は変わらない（もちろん統計誤差の問題はある）。そのため試料表面の形状の影響を受けない磁化情報を取得することが可能である。重原子ターゲットに入射する電子数を  $N_0$  として、 $\eta = (N_A + N_B) / N_0$  とすると、スピン検出器の効率 Figure of Merit ( $F$ ) は

$$F = S^2 \cdot \eta \quad (2)$$

となる。従来から報告されているモット検出器の基本的な構造を図 2 (a) に示すが、ターゲットとして金薄膜をセットし、後方散乱した電子を 4 個の電子検出器で捕獲する形式が多い。対向する 2 つの検出器に入射した電子数を利用して、1 つのスピン偏極度を導くので、4 個の検出器を使って被測定電子の入射方向に垂直な 2 つのスピン偏極度成分を測定でき

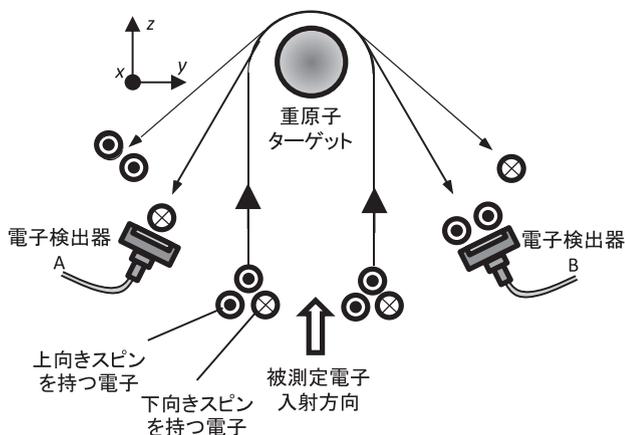


図 1 モット散乱の模式図。スピン偏極した被測定電子は、重原子ターゲットで、スピン偏極に影響を受けた散乱をする。

る。被測定電子の入射方向に平行なスピン偏極度成分は、スピン軌道相互作用がゼロになるため、検出できない。

スピン SEM で使われているモット検出器の  $F$  は  $10^{-5}$  から  $10^{-4}$  程度で、一般的な SEM で使われている電子検出器と比べると 3 桁以上低い。したがって、十分な S/N でスピン偏極度を検出するためには通常の SEM より多くのプローブ電流、長い画像取得時間、さらには試料からの 2 次電子をできるだけ多くモット検出器へ送りこむ 2 次電子の収集・搬送系が必要となり、実験装置の構成や測定条件に制限を加えている。そのためモット検出器の効率を向上させる試みはスピン SEM や光電子分光の研究者の間で昔から盛んに行われてきた。この効率向上は、前述の  $S$  や  $\eta$  を大きくすることが必要で、ターゲットである金の膜厚や電子検出器の配置など実験条件を工夫することである程度は可能である。そのような散乱条件が、 $S$ ,  $\eta$  や  $F$  に及ぼす影響に関して、モンテカルロシミュレーションによる検討<sup>11)</sup> が報告されている。また実際に系統的に散乱条件を変化させて各パラメータを調べた実験<sup>12)</sup> も行われている。例えば、電子検出器の取り込み立体角を増やすことは効果的であり、松山らは半導体検出器を金薄膜に充分近づける配置をとることによって、取り逃がす後方散乱電子を少なくして検出効率の向上に成功している<sup>13)</sup>。ただ、市販されている電子検出器は円形のものも多く、その場合どうしても検出器間の隙間が生じ、また不感部である縁を有しているのでかなりの割合の後方散乱電子を取り逃がしてしまうことになる。この点を考慮して筆者らは図 2 (b) に示すように、電子検出器の形状を台形にして、隣接検出器間の隙間をなくし検出立体角を増加させることによって、後方散乱した殆どの電子を検出できるようにした<sup>14)</sup>。また電子検出器の数を 8 個に増やし、1 つのスピン偏極度計算に含まれる電子数を増加した。8 個それぞれの検出器に入る電子数（例えば a の検出器に入る電子数を  $N_a$  とする）を用いて、 $P_x$  を求めるためには  $N_b$ ,  $N_c$ ,  $N_h$  と  $N_f$ ,  $N_e$ ,  $N_d$  から算出し、 $P_y$  を求める際には  $N_b$ ,  $N_c$ ,  $N_d$  と  $N_f$ ,  $N_g$ ,  $N_h$  から算出するようにした。この場合、 $N_b$ ,  $N_d$ ,  $N_f$ ,  $N_h$  はどちらの計算にも用

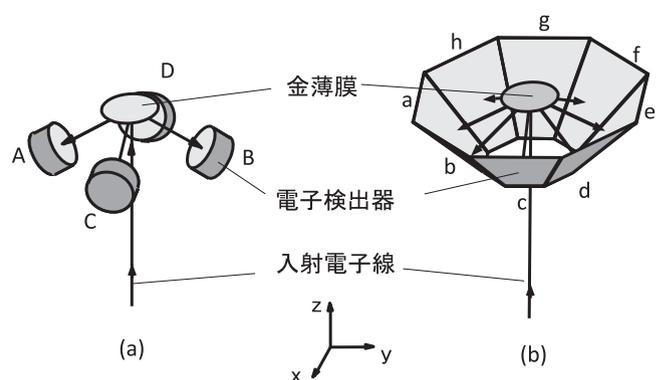


図 2 モット検出器の基本構造。(a) 従来タイプの 4 つの円形電子検出器を搭載したもの。(b) 8 個の台形検出器を搭載した高効率タイプのもの。参考文献 14 より転載。

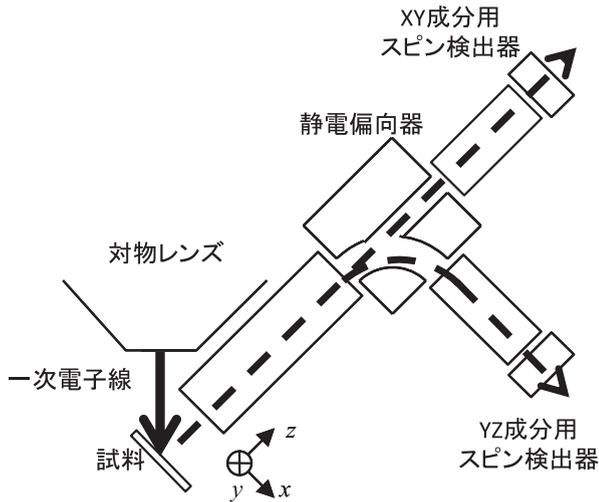


図3 スピン検出器を2つ用いた、スピン偏極度3成分検出方法例。

いられており、より多くの電子より解析することができる。

前述のモット検出器に代表されるスピン軌道相互作用を利用したスピン検出器は、入射電子の軌道に垂直な2つのスピン偏極ベクトル成分しか検出できない。そこで、3つ目のスピン偏極度成分を検出するためには工夫が必要になる。1つの方法として、米国 National Institute of Standards and Technology (NIST) のグループは、比較的小型な散漫散乱検出器<sup>15)</sup> と呼ばれるタイプのスピン検出器を2つ用いることにより、全磁化3成分の検出に成功している<sup>16)</sup>。この方式の概略を図3に示す。試料からスピン検出器への2次電子搬送経路の途中に静電偏向器を設置し、ON-OFFすることにより電子を90度偏向あるいは直進させて2つのスピン検出器のどちらかに電子を入射させる。静電偏向器による軌道の偏向はスピンの方向を変えないため、片側のスピン検出器がスピン偏極度の $xy$ 成分を、他方が $yz$ 成分を検出する。従って静電偏向器をON-OFFさせて2回測定することにより、3成分全てが検出可能となる。この方式はスピン検出器の中でも、小型で低電圧駆動できる散漫散乱検出器やLEED検出器<sup>17)</sup>では差し支えないが、モット検出器のような大型・高電圧稼動のスピン検出器の場合は、2つ搭載すると装置全体が大型化する問題が生じる。

一方、スピン検出器に電子が入射する前に、スピン回転器を設置し、検出不可能なスピン偏極度成分を90度回転し、検出可能方向に向けてからスピン検出器に入射させる方法がある<sup>18)</sup>。概略を図4に示す。スピン検出器はスピン回転器がOFFの時にスピン偏極度の $xy$ 成分、ONの時に $yz$ 成分を検出するので、合わせて全3成分が検出可能となる。この場合スピン回転器は電子軌道を変えずにスピン偏極ベクトルを90度回転する必要があるが、エネルギー分析器として知られている Wien filter がその機能を持つ。その構造も簡単に図4に示してある。Wien filter 内部には電子軌道と互いが直交する電場と磁場が印加されており、通過する電子は電場からは静電気力、磁場からはローレンツ力を受ける。この電磁

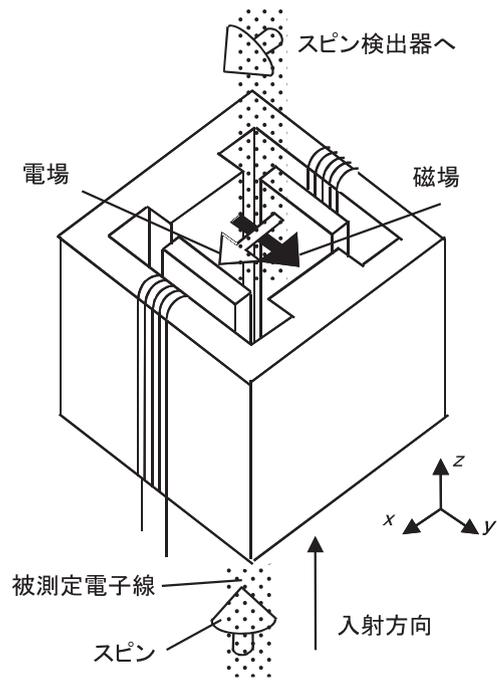


図4 スピン回転器を用いたスピン偏極度3成分検出方法例。

場の大きさを調整して、静電気力とローレンツ力がキャンセルする (Wien 条件) ようにしてやれば、電子は直進を続ける。一方、電子スピンは印加された磁場方向を回転軸としてラーモア歳差運動をする。このラーモア歳差運動の回転角は印加磁場の大きさやスピン回転器を電子が通過する時間に依存するので、電磁場の大きさや入射電子のエネルギー、スピン回転器のサイズなどを調節してデザインすれば、目的の仕様を満たすことができる。ただし実際にはスピン回転器自身にレンズ作用を持たせる必要があり、電磁場のどちらか或いは両方に曲率を持たせることが望ましい。また Wien 条件はスピン回転器内部のみならず、出入り口の電磁場が大きく変化する部分でも保たれねばならない。スピン SEM 用のスピン回転器はそのような点を留意して設計・製作されている。

### 3. 測定例

スピン SEM の測定例をいくつか示す。まず HDD 記録ビット観察例を紹介する。高密度化が進む磁気記録において、記録ビットの微細化は年々進み、そのビット長は 10 nm レベルに迫る状況である。媒体ノイズ低減のためには、記録ビット形状を丹念に調べ、ビット境界部やトラック端の磁化の揺らぎを詳しく観察、解析することが重要であるが、短ビット長化が進む現在では、充分詳細な観察が可能な手段は少なく、スピン SEM に期待が寄せられる。そこでスピン SEM を用いて垂直記録媒体のビット像を観察した<sup>19)</sup>。

この試料はディスク基盤上に作製され、記録層は CoCrPt であるが、その上にカーボン保護膜や潤滑層を形成した上で、以下のように記録をした。まずビット長が 25 nm のビットをバックランドとして記録し、その上で 254 nm, 127 nm,

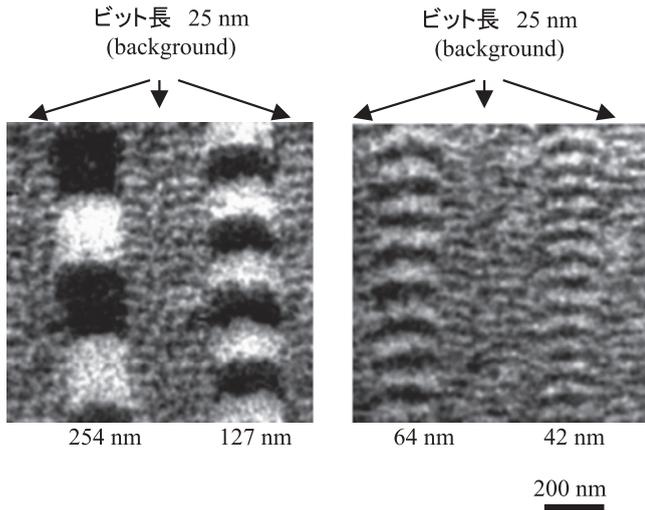


図5 垂直磁気記録ビットのスピニングSEM像。白黒のコントラストは磁化垂直成分を示している。バックグラウンドとして25 nmのビットを記録し、その上からビット長254 nm, 127 nm, 64 nm, 42 nmの記録をしている。参考文献19より転載。

64 nm, 42 nmの記録ビットを200 nm間隔でメインシグナルとして記録した。その後、試料ホルダーに入るようにディスクを切り出し、有機物の分解手段である酸素アッシングによって保護膜や潤滑膜をある程度除去した後、試料ホルダーにセットしてスピニングSEMの導入室に挿入した。その後、準備室内でアルゴンイオンミリングによって最終的な表面清浄化を行った後、観察室に搬送して磁区観察をした。

図5に、スピニングSEMによって得られた垂直磁気記録ビット像を示す。ここでは、白黒のコントラストは試料面垂直方向の磁化成分を示している。写真縦方向がトラック方向で、メインシグナルが書き込まれた部分に見られる白と黒の領域がそれぞれ1ビットを示している。メインシグナルがきれいに記録されている様子が観察されており、そのトラック間にはバックグラウンドとして記録した25 nmの記録ビットも観察されていることがわかる。

このように高分解能で撮影したスピニングSEM像は、例えばシミュレーションで得られた記録ビットと比較し、シミュレーション技術を詳細に検証できる点で有用である。記録再生特性等、シミュレーションによって磁気記録の高性能化・高密度化への指針を示すことは重要であるが、そこで得られた記録ビット形状の細部にわたる検証は容易ではない。しかし最小磁化反転単位と考えられる記録媒体のグレインサイズ(5~10 nm)レベルの分解能を持つスピニングSEM像との比較ができれば、詳細な検証が可能である。図6にシミュレーションで得られた記録ビット像と、同程度のビット長を撮影したスピニングSEM像を示す<sup>20)</sup>。低密度では比較的正確にビット形状は記録されているが、ビット境界部やトラック端では多少の乱れが見られる。高密度では所々にビット間の干渉が起こっており、少し乱れた形状になっていることがわかる。これらの特徴がシミュレーションとスピニングSEMで一致しており、シミュ

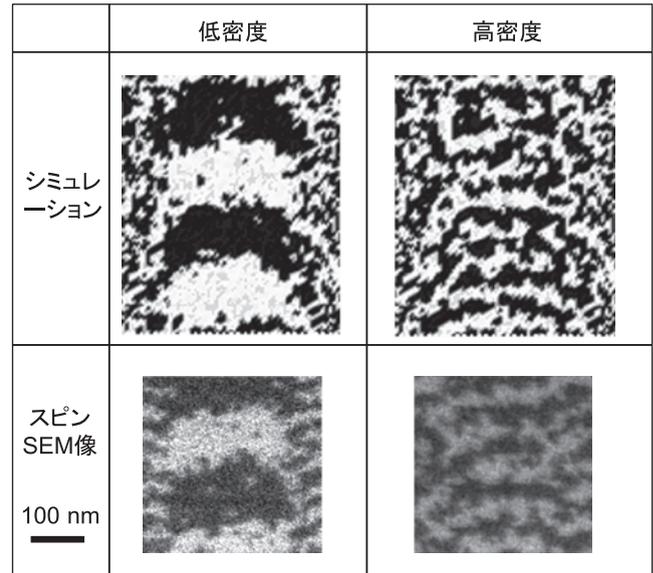


図6 垂直磁気記録ビットのシミュレーション像とスピニングSEM像の比較。参考文献20より転載。

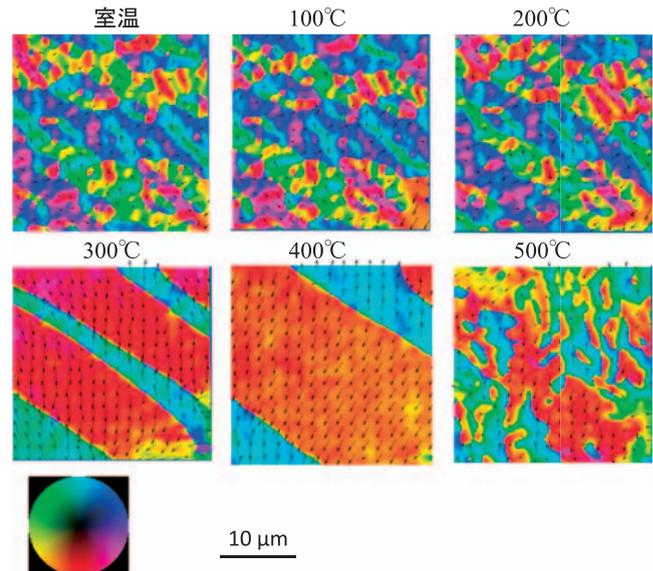


図7 Co(0001)の高温での磁区変化。磁化ベクトルを色で表示している(左下端のカラーサークル参照)。

レーションがビット形状の特徴を再現できていることが判る。このような磁気記録の分野では、ビットの微小化に伴い、記録状態を安定に保つための研究も進んでいる。例えば熱アシスト記録と呼ばれる方式では、室温での保磁力が大きな磁性体を記録媒体の材料に使い、記録の際にはレーザー照射等で局部的に記録媒体の該当箇所を熱し、その部分の保磁力を低くしてからヘッドの磁場で書き込むようにしている。そのように、高温における磁性体の特性変化には注目が集まっているが、最近スピニングSEMも500°Cまでの試料加熱機構を開発、搭載した。その加熱機構を用いてCo単結晶(0001)面の高温磁区観察を試みたので紹介する<sup>21)</sup>。

室温から 500°C まで、100°C 刻みで撮影した結果を図 7 に示す。この試料は、試料面垂直方向（(0001) 軸方向）に磁化が向きやすい容易軸を持っているが、試料表面においては静磁エネルギーのために殆ど面内方向に磁化は傾き、還流磁区的な構造をとることが知られている。実際に、試料面垂直成分は小さいことを確認したので、図 7 では試料面内での磁化方向を計算し、カラー表示している。

室温においては、結晶構造の対称性を反映した 2-3  $\mu\text{m}$  サイズで様々な磁化方向を持つ磁区構造が見えている。温度を上げていくと、200°C までは磁区形状の変化は比較的小さいが、300-400°C では細かな磁区が一斉に消失し、10  $\mu\text{m}$  以上の大きな磁区構造をとるようになる。その後 500°C では、大きな磁区が 2-3  $\mu\text{m}$  の小さな磁区に変化しているのが見られる。Co 単結晶は、室温で (0001) 軸方向であった磁化容易軸が、200°C 近辺の相転移点より高温では (0001) 面内方向に変化することが知られている。そのため相転移点以下では、試料内部においては磁化が (0001) 軸方向にむいているものの、試料表面では静磁エネルギーのために細かい還流磁区的な構造をとっている。一方、相転移点より高温では (0001) 面内方向、すなわち試料面内方向が容易軸となり、試料内部でも表面でも試料面内方向を向いた大きな安定した磁区になる。その相転移が今回の実験において 200-300°C の間で見られた大きな磁区変化の原因と思われる。また、Co 単結晶は 450°C 近辺で hcp 構造から fcc 構造に転移することが知られており、2 つめの磁区構造変化はそれを反映していると考えられる。このように、Co (0001) 面の磁区をスピニング SEM で観察することにより、本材料の相変化に対応した磁区の変化を直接視覚化することができた。このような高温磁区観察は、例えば車載用のモータ材として需要が急増している希土類磁石材料の高温特性検証などにも、有用な情報を提供することが期待される。

## 6. おわりに

以上、スピニング SEM の原理や観察例に関して書き連ねてきた。近年はナノスケールでの磁化状態を分析する需要が更に増加しており、例えば永久磁石材料の磁壁厚と同等の 2 nm クラスの高分解能磁区観察への要望は高い。また高分解能だけではなく、磁化方向を解析する必要や、微細加工した磁気デバイスに代表されるような表面平坦化や薄膜化が困難な試料の測定等、スピニング SEM の特長を活かせる機会が増えている。また温度変化、磁場印加など、試料の測定環境によって変化していく磁区観察にも必要性が増加しており、それらの方面へのスピニング SEM の適用も期待される。

そのようなスピニング SEM の更なる発展のためには、検出器の性能向上が避けては通れない課題であり、ブレークスルーが必要である。最近では鉄の単結晶を用いた電子スピニング検出器<sup>22)</sup>が、光電子分光の分野では用いられており、モット検出器よりも 1-2 桁効率が高いことが報告されている。このような桁で効率が向上できる検出技術がスピニング SEM にも必要と感じる。

最初のスピニング SEM 開発から 30 年近くが経とうとしている

今日ではあるが、今後もスピニング SEM の性能向上並びに機能付加を続けていく必要がある。スピニング SEM は他の磁区観察法とは異質の特長を持つ観察手段であり、今後その特長を活かして更に幅広い分野において用いられることを切望する。

## 6. 謝 辞

本研究は、以下の方々との共同研究の成果である。

北海道大学 小池和幸氏、松山秀生氏  
(独) 産業技術総合研究所 甲野籐真氏  
(株) 日立ハイテクノロジーズ 小瀬洋一氏  
EOS 津野 津野勝重氏  
(株) 日立製作所 甕 久実氏、荒木亮子氏、高橋由夫氏、  
中村 敦氏、西田靖孝氏、細江 譲氏、石川千明氏、  
五十嵐万壽和氏

また本稿で紹介した報告者のグループの成果の一部は新エネルギー・産業技術開発機構 (NEDO) の委託によりアトムテクノロジー研究体 (JRCAT) において行われたものである。

## 文 献

- 1) Chrobok, G. and Hofmann, M.: *Phys. Lett.*, **57a**, 257-258 (1976)
- 2) Koike, K. and Furukawa, T.: *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3921-3924 (1996)
- 3) Koike, K. and Hayakawa, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L187-188 (1984)
- 4) Unguris, J., Hembree, G.G., Celotta, R.J. and Pierce, D.T.: *J. Microsc.*, **139**, RP1-2 (1985)
- 5) Oepen, H.P. and Kirschner, J.: *Scanning Microscopy*, **5**, 1-16 (1991)
- 6) Allenspach, R.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **129**, 160-185 (1994)
- 7) Koike, K.: *Microscopy*, **1**, 177-191 (2013)
- 8) Mott, N.F.: *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **124**, 425-442 (1929)
- 9) Schull, C.G., Chase, C.T. and Myers, F.E.: *Phys. Rev.*, **63**, 29-37 (1943)
- 10) Qiao, S., Kimura, A., Harasawa, A., Sawada, M., Chung, J.-G. and Kakizaki, A.: *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 4390-4395 (1997)
- 11) Weber, G., Märtin, R., Surzhykov, A., Yasuda, M., Yerokhin, V.A. and Stöhlker, Th.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **279**, 155-159 (2012)
- 12) Kohashi, T., Konoto, M. and Koike, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 6468-6474 (2006)
- 13) Matsuyama, H. and Koike, K.: *J. Electron Microsc.*, **43**, 157-163 (1994)
- 14) 孝橋照生, 小池和幸: 日本応用磁気学会誌, **26**, 784-787 (2002)
- 15) Unguris, J., Pierce, D.T. and Celotta, R.J.: *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 1314-1323 (1986)
- 16) Hembree, G.G., Unguris, J., Celotta, R.J. and Pierce, D.T.: *Scanning Microsc. Intern.*, Suppl. **1**, 229-240 (1987)
- 17) Kirschner, J. and Feder, R.: *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1008-1011 (1979)
- 18) Kohashi, T., Matsuyama, H. and Koike, K.: *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 5537-5543 (1995)
- 19) Kohashi, T., Konoto, M. and Koike, K.: *J. Electron Microsc.*, **59**, 43-52 (2010)
- 20) Nakamura, A., Hara, M. and Mochizuki, M.: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **31**, 163-167 (2007)
- 21) Kohashi, T. and Motai, K.: To be published in *Microscopy* (2013)
- 22) Okuda, T., Takeichi, Y., Maeda, Y., Harasawa, A., Matsuda, I., Kinoshita, T. and Kakizaki, A.: *Rev. Sci. Instrum.*, **79**, 123117 (2008)