

記事

# 電子磁気円二色性を利用した ナノ領域磁気モーメント定量測定

グリーンマテリアル部門 武藤 俊介, 巽 一蔵

## 1. 磁性って?磁石って?

人類が初めて出会った「磁性」とは、おそらく天然の永久磁石として産出されたロードストーン（磁鉄鉱の一種）であったと思われる。方位磁針として航海時に活躍したことはいうまでも無いが、直接触れることなく特定の物質に力を及ぼす磁力の存在は往時には魔力と感じられたことであろう。19世紀になってやっとマクロな磁性に関する理論的な基礎がファラデーとマックスウェルによって築かれ、荷電体の運動によって生じる電場と磁場が実はコインの表裏のようなもので相互に変換できることが明らかになった。これが今日の様々な電力を使ったエネルギー変換機器や動力源を設計するための礎となっているが、永久磁石のような物質固有の磁性発現起源の理解には20世紀の量子力学の誕生を待たなければならなかった。以来磁石の起源である強磁性のみならず、様々なタイプの磁性の存在が明らかになり、磁性は物性物理学の中心花形分野の一つとして理論・実験／基礎・応用の両面において広範な研究主題を提供してきた。

磁性を特徴付けるミクロな物理量は各原子の持つ「磁気角運動量」である。ここで問題となる

マクロな磁性を主として担うのは、固体内の電子のもつ角運動量である。中でもいわばコマのように電子の自転によって生じる「スピン角運動量」の配向がマクロな磁性発現の鍵を握る。電子のスピンはそれぞれ小さな磁石として振る舞うため、それらが同じ向きに揃うことでマクロな磁石としての機能が現れる。

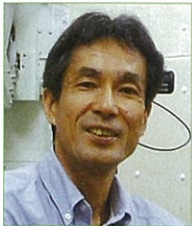
## 2. 電子を探針とするナノ領域測定

### —電子磁気円二色性(EMCD)—

3d遷移金属及び希土類が典型的な磁性元素であるが、物性物理学が獲得してきた様々な磁性発現機構の知識を基にそれらを結晶中に効果的に配することでより強い磁石の開発がなされ、装置の小型・軽量化を通して省エネルギーに寄与することができる。さらに最近では磁性元素を結晶粒界、異相析出物などの格子欠陥を介することが「微細組織制御型」の強い永久磁石を開発する鍵となっている。

さてこのような磁性測定のためには、磁性に関わる物理量と相互作用する量子線（電磁波、電子、中性子、イオンなど）を導入してその応答を検知することとなる。特に量子力学的な量であ





武藤 俊介

昭和59年京都大学理学部卒業、昭和63年大阪大学基礎工学研究科中退、大阪大学教養部助手、昭和64年大阪大学基礎工学研究科工学博士、平成3-4年アントワープ大学 ポストク、平成7年名古屋大学理工科学総合研究センター 助教授、平成16年同工学研究科 教授、平成25年同エコトピア科学研究所 教授



巽 一巖

平成10年京都大学工学部卒業、平成14年京都大学大学院工学研究科 博士(工学)、平成14-15年日本学術振興会特別研究員、平成15年名古屋大学大学院工学研究科 助手、平成19年同工学研究科 助教、平成21年同工学研究科 講師、平成24年同工学研究科 准教授、平成25年同エコトピア科学研究所 准教授

る磁気角運動量は電子波動関数の磁気量子数及びスピン量子数との相互作用が必要である。

図1にX線吸収分光(XAFS)による強磁性体試料の磁気角運動量測定原理の模式図を示す。ここでは3d遷移金属を例に取り、2p内殻電子準位から部分的に埋まった3dバンドへの遷移スペクトルについて考えてみよう。通常の測定では、軌道角運動量量子数の変化だけが関与する電子遷移が起こるが、円偏光X線を使うと、磁化方向に対して偏光が右回りか左回りかによって磁気量子数変化の選択則がつけ加わる。電子遷移の始状態である2p占有状態はスピン-軌道結合によって二つに分裂しているために、図2に示すように空いた3dバンドへの遷移スペクトルも二本のピーク(L<sub>2,3</sub>ホワイトラインとして知られている)になるが、上記の磁気量子数選択則によってこの二つのピークへの遷移確率の変調を生じる。このときの二つの遷移スペクトルの差をとったものをX線磁気円二色性(X-ray magnetic circular dichroism: XMCD)信号と呼ぶ。この信号強度は「総和則」を通じて軌道/スピン角運動量と定量的に結びついている。

放射光を用いるXMCD測定は既にごく日常的

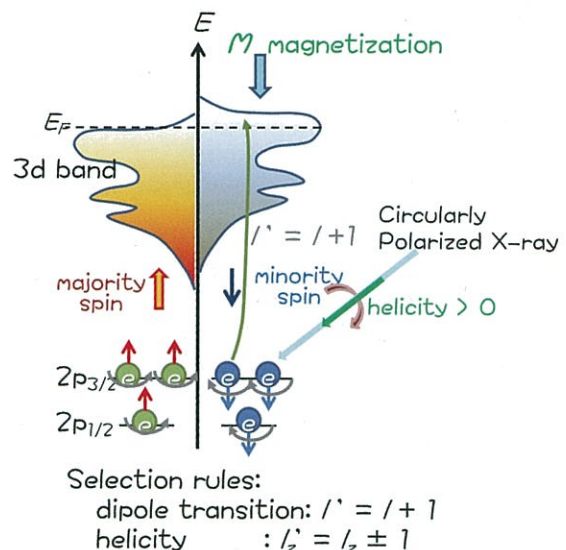


図1 強磁性を示す3d遷移金属に円偏光X線を入射した際の電子遷移の模式図

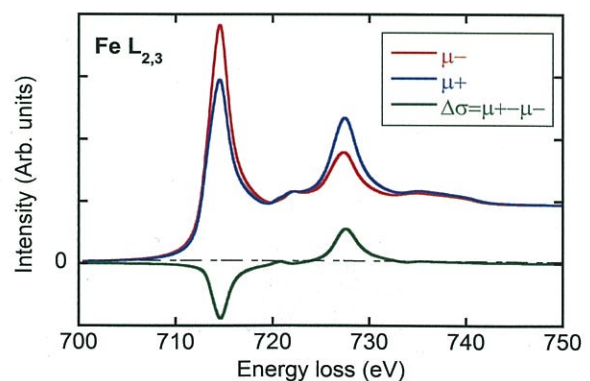


図2 BCC鉄のXMCD(EMCD)測定スペクトル例。右回り、左回り円偏光X線による吸収スペクトルがそれぞれ $\mu^-$ (赤線)、 $\mu^+$ (青線)に対応する。二つのスペクトルの差(緑線)がXMCD信号である。



に行われているが、結晶粒界やナノスケール組織に局在した測定は原理的に困難である。一方現在の走査透過型電子顕微鏡(STEM)は、電子を数十ピコメートルというサイズに絞って試料に当てることができるので、原子レベル分解能の分析すら可能である。では電子を使ってXMCDと同じような測定ができるであろうか？内殻電子の励起源として単色高エネルギー電子線を使う方法は電子エネルギー損失分光法(EELS)と呼ばれ、STEMにおける標準的な分析装置となりつつある。XAFSにおける偏光ベクトルは、EELSの運動量移送ベクトルと等価である。互いに直交し、かつ位相が $\pi/2$ ずれた二つの直線偏光ベクトルの足し合わせによって円偏光は表現される。したがってEELSでも図3に示すような同様の関係にある二つの運動量移送ベクトルを持った散乱電子を検出器に導入することでEMCDが原理的に可能になる。

過去10年ほどの間に理論・実験両面において

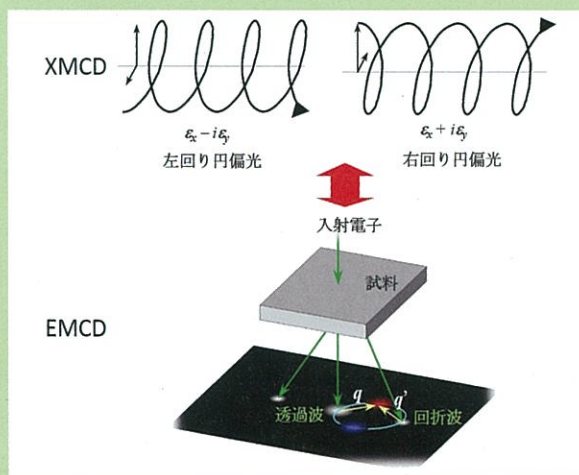


図3 XMCDとEMCD測定原理の比較。左回り及び右回り円偏光は二つの直線偏光ベクトルの和で表される(上段)。電子回折において、これと等価な配置が実現される(下段)。 $q$ 、 $q'$ は非弾性散乱による運動量移送ベクトル。右下図のように回折面上の赤・青の二つの位置で検出器には波数 $q \pm q'$ で散乱された電子が入射する。

様々な試みがなされ大きく進展しつつあるものの、EMCD測定は技術的に難しく、磁気角運動量が日常的に定量測定できる段階に未だ至っていない。特に信号/ノイズ比(SNR)をいかにして稼ぐかが大きな問題である。また探針として荷電粒子を用いることは、固体内電子との強いクーロン相互作用を意味し、電子顕微鏡分析における両刃の刃である。電子が固体内を通過するにつれ多重散乱によって信号強度は非線形に加算される。これを動力学散乱効果と呼び、信号強度の定量解析を複雑にする。EMCDでは、非弾性散乱電子の位相干渉効果が本質的な役割を果たすため、測定試料が薄いことが重要要件である。試料の厚さが増すとともに試料を伝播する電子の位相は複雑に変化し、EMCD信号は打ち消し合う。このために我々のグループでは、次のような二つの方策をとった：(1)情報・統計理論の応用による信号抽出<sup>1)</sup>：最近「ビッグデータ」の取り扱いとして話題になっている多変量解析、機械学習などで既に用いられている手法をスペクトル解析に適用することで、限られたSNRを持つデータから効果的な情報抽出を行う(図4参照)。試料の各位置から得られた生

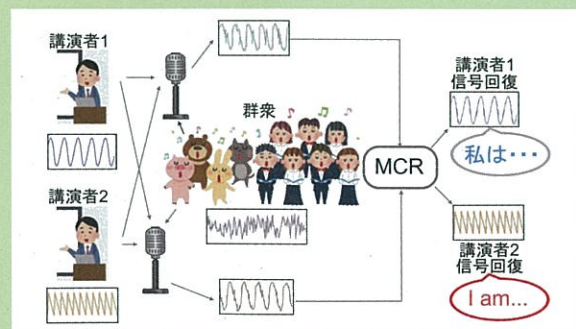


図4 情報・統計的手法(MCR)によるスペクトル成分分解の概念図。二人の話者(スペクトル)と群衆(ノイズ)の声を二つのマイク(検出器)で測定したデータから各話者の声(純成分)を分離して取り出す。



のスペクトルデータは、図2に示したような二つの正負のスペクトルとノイズの足しあわせで表され、場所毎にその足しあわせの重みとノイズの相対量に変化している。そこで適当な拘束条件の下で、全ての実験データを最も良く表すスペクトル形状とその重み分布の組み合わせを統計的に探すことが問題の本質である。(2)超高压電子顕微鏡(UHVTEM)の利用<sup>2)</sup>:高い加速電圧によって電子の非弾性散乱平均自由行程が長くなるというスケールメリットを生かす。名古屋大学は新設のUHVTEMを保有しており、これを生かさずには無い。実際に通常の200kV級TEMとUHVTEMで比べると後者では信号比が前者の約3倍になることが示された<sup>2)</sup>。我々は鉄の多結晶試料を使ってナノ電子プローブによる軌道角運動量とスピン角運動量の比を定量的に測定することに成功した<sup>3)</sup>。

### 3. スピナノスコーピーの夢

ナノメートル分解能のEMCDの定量測定を実現するために、さらに(3)収束電子による逆空間選別による高効率信号検出を試みている。図5に示すように、回折斑点の重なり合いによる位相干

渉を通して磁性信号が回折面上で独特の分布を示す。これを利用してナノビーム走査モードで材料の磁気角運動量のナノメートル分解能空間分布マップを描くことが目標である。一つ一つ高いハードルを越えなければならないが、EMCD測定がXMCDと同様に日常的に利用される技術にまで高めることで、私達はまた一つ強力な武器を得ることになるであろう。

本研究は、日本学術振興会・二国間交流事業共同研究「電子円磁気二色性による局所スピンモーメント測定技術の開発」(名古屋大学-ウプサラ大学(スウェーデン):2014年~2016年)の援助を受けて実施している。

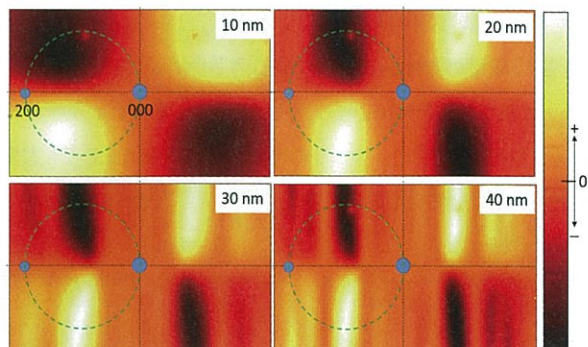


図5 理論計算による回折面上のEMCD信号強度分布<sup>1)</sup>。BCC鉄、200反射二波条件(図中青丸はBragg反射位置を示す)。各図の右上端に試料厚さを示している。

#### 参考文献

- 1) S. Muto, K. Tatsumi and J. Rusz, "Parameter-free extraction of EMCD – from an energy-filtered diffraction datacube using multivariate curve resolution," *Ultramicroscopy*, 125, 89-96, 2013
- 2) K. Tatsumi, S. Muto, J. Rusz, T. Kudo, S. Arai, "Signal enhancement of electron magnetic circular dichroism by ultra-high-voltage TEM, toward quantitative nano-magnetism measurements" *Microscopy* 63, pp.243-247 (2014)
- 3) S. Muto, J. Rusz, K. Tatsumi, R. Adam, S. Arai, V. Kocevski, P. M. Oppeneer, D. E. Burgler and C. M. Schneider, "Quantitative characterization of nanoscale polycrystalline magnets with electron magnetic circular dichroism," *Nature Communications*, vol. 5, 3138 (2014)