SPring-8 における分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡装置の導入と軟 X 線を利用した立ち上げ実験[†]

郭 方准・小林啓介・木下豊彦

高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 (兼) ナノテクノロジー総合支援プロジェクト推進室
☎ 679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

(2005 年 3 月 19 日受付; 2005 年 4 月 27 日掲載決定)

Introduction of Spectroscopic Photoemission and Low Energy Electron Microscope in SPring-8

FangZhun GUO, Keisuke KOBAYASHI and Toyohiko KINOSHITA

SPring-8/JASRI, Kouto 1-1-1, Mikazuki, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

(Received March 19, 2005 ; Accepted April 27, 2005)

An upright configuration SPELEEM (Spectroscopic PhotoEmission and Low Energy Electron Microscope) has been introduced in SPring-8 in the framework of the nanotechnology support project of Ministry of Education, Culture, Sport, Science and Technology (MEXT), Japan. SPELEEM combines microscopy, spectroscopy and diffraction in one system, which allows a comprehensive characterization of the specimen. The combination of SPELEEM and polarized (circularly or linearly) soft X-rays in SPring-8 is expected to realize the highest performance. The characteristics of SPELEEM and typical results, for example nano-XANES (X-ray absorption near edge structure) of Fe oxide on Fe(100) surface, nano-XPS (X-ray photoemission spectroscopy) of indium (In) on Si(111) and antiferro-magnetic domain structure images of NiO(001) single crystal, are reported.

1. 序 論

ナノテクノロジーはナノ物質やデバイスを創製する技術である。21 世紀に最も重要な技術として、世界各国は高性能の電子顕微鏡を始め最先端技術の粋を極めた装置を集結させて研究を行っている。大型放射光施設 SPring-8 は平成 14 年度から始まった文科省「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」の支援によって、分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡 (SPELEEM) を導入した。

SPELEEM は試料表面から反射或いは放出された電子を対物レンズで取り込み、拡大して直接検出器に結像する投影型電子顕微鏡である。低エネルギー電子顕微鏡 LEEM (Low Energy Electron Microscope) として使う場合、低速電子に由来する表面敏感性とリアルタイム観察が可能な点は大きな特徴であり、表面分野における結晶

成長過程、相転移、吸着拡散、化学反応などの研究に活躍している。LEEM システムにエネルギーアナライザーを装着することにより誕生した SPELEEM は光電子分光の機能を持ち、局所領域の化学状態の研究ができる。最近、励起光として、放射光を利用したこの顕微分光の手法の進歩は著しい。例えばアメリカの ALS (Advanced Light Source), イタリアの ELETTRA, スイスの SLS (Swiss Light Source) においては、高い空間分解能を有する光電子顕微鏡 XPEEM (X-ray Photoemission Electron Microscope) を活用して優れた研究成果があがっている^{1~4)}。SPELEEM と放射光を組み合わせれば、内殻光吸収を利用して、特定の元素の情報を選択的に取り出すことができる。これは例えば複数の素材を用いた多層膜やヘテロ構造において、素材ごとの情報を分離することができることを意味している。また、電子の運動エネルギーを選択した実験を行えば、深さに関しても情報が得られるので、埋もれた界面に関する研究にも応用が可能である。更に X 線の偏光特性を利用すれば、X 線磁気二色性を活用したナノ構造磁性体の磁気構造を空間的に

[†] 第 24 回表面科学講演大会 (2004 年 11 月 8 日~11 月 10 日) にて発表

E-mail: fz-guo@spring8.or.jp

直接観察することができ、ナノ構造磁性体の研究には非常に有力な技術となる。

すでに軟 X 線領域の高輝度光源が稼動している欧米諸国と比較してみると、放射光を利用した光電子顕微鏡を用いた研究に関して、日本は立ち遅れた感がある。しかし、後発ではあるが、導入された世界最高水準の光電子顕微鏡 SPELEEM を利用し、光源性能としては世界トップクラスの優れた軟 X 線と組み合わせることで、一気に世界のレベルを抜く研究を行うことが可能になると考えている。SPring-8 では、現在計 4 つの軟 X 線ビームラインが稼動している。これらのビームラインがカバーする光エネルギー範囲は広く (150~3,000 eV)、円或いは直線偏光の軟 X 線を提供できる^{5~8)}。また分解能など、性能面では世界最高である。この光エネルギー範囲には、軽元素、例えば C, N, O の *K* 吸収端、3d 遷移金属の *L* 吸収端および 4f 希土類金属の *M* 吸収端が含まれている。典型的な研究対象としては以下のようなものを考えている：磁気メモリ材料、磁性薄膜、スピン電子デバイス、自己組織化による方法で作成されたナノ構造体、高精度処理された薄膜、固体表面および界面などである。将来は、放射光とパルス外場の同期測定による磁区構造変化や光誘起相転移に関するダイナミクスの研究も実現したいと考えている。その他に、拡散、偏析、化学反応、材料化学および生物分野にも活躍できると考えられる。SPELEEM の空間分解能は、走査プローブ電子顕微鏡 (SPM) や透過電子顕微鏡 TEM などには及ばないが、局所領域の顕微、回折と分光研究がリアルタイムにできるので、物性研究と応用の両面において、特徴が発揮できると期待される。

2. SPELEEM の詳細

2.1 構成

蓄積リングからの放射光ビームは、垂直方向に比べて水平方向に広がる特徴がある。これを通常の横置き配置の SPELEEM 装置に入射すると、光の入射角が浅いため、サンプル上でさらに照射面が水平方向に広がることになり、実効光量をロスする。この問題を解決するために、SPring-8 に導入された SPELEEM は、Fig. 1 に示すように縦型に設計された。この配置の場合には、水平方向に関しての実効的な光の広がりはなく、もともと小さい縦方向のビームサイズだけがサンプル上で広がる。このように SPELEEM レンズとマニピュレータを水平方向から 74° 縦型に配置するように設計したことにより、光量の有効利用が可能になった。

磁性体の研究を行う際には、放射光の偏光ベクトルの向きと、サンプルの磁気モーメントの方向関係によって

Fig. 1. Side view image of the SPELEEM instrument installed in SPring-8. Upright configuration and DPRF are the key features.

Fig. 2. Front view of the SPELEEM instrument. ① manipulator, ② photon incident port, ③ quadrupole mass spectrometer, ④ projector column, ⑤ energy analyzer, ⑥ image column, ⑦ Hg lamp, ⑧ preparation chamber, ⑨ air lock, ⑩ sputter ion gun.

磁区コントラストが変化するので、試料の面内回転機能は特に必須である。我々の装置では差動排気型中空回転導入器 (DPRF) を装備して、試料を自由に面内回転できるようにした。DPRF のフッ化炭素シールで区切った 2 つの空間を差動排気するために、2 つの排気速度 2 l/s のイオンポンプを導入した。DPRF の装着により、X 線磁気円二色性 (XMCD) 或いは X 線磁気線二色性 (XMLD) 実験の双方の場合について、様々な方位のモーメントをもつ磁区の観察が可能になった。縦型配置と DPRF の装着は共に我々の SPELEEM において初めて実現された⁹⁾。

Fig. 2 に装置の正面写真を示す。主な構成はマニピュレータ、分析室、60 度磁気型ビームセパレーター、電子ビーム照射コラム、イメージコラム、エネルギーアナ

ライザー、投影レンズコラムおよび準備室である。試料マニピュレータでは、超高真空中におけるXYZ三方向精密駆動の他に、水平面の $\pm 3^\circ$ のティルト調整もできる。試料には -20 kV の高電圧をかける必要があり、そのためHVケーブルも外部からマニピュレータの内部に導入され、電流導入端子に接続されている。試料準備室には1つの試料ステージがあり、試料の予備加熱などが出来る。またスパッタイオン銃も装着されているので、試料表面の清浄化に利用できる。分析室には質量分析器(Q-mass)が装備されており、残留ガスの検査に使われる。また、2台の電子ビーム加熱蒸着源(EFM)が装備されていて、観察位置での試料表面への蒸着が可能である。この蒸着源はリトラクトしてゲートバルブで分析器から切り離すことができる。各々のEFMは独立に排気できるので、分析室を大気開放しなくても蒸着源の交換が可能である。装置は、放射光ビームラインに接続するため、真空インターロックによって開閉動作をするバルブを備えているほか、三軸駆動架台に乗せられており、モーター駆動でXPEEM観察の最適位置に試料と入射X線の焦点を合わせることができる。

試料は液体窒素を使うことにより 150 K まで冷却できる。また、輻射加熱、電子ビーム衝撃加熱と直接通電加熱による昇温も可能である。輻射加熱の場合 900 K 、電子ビーム衝撃加熱の場合 $1,900\text{ K}$ までの加熱が可能である。

放射光による吸収スペクトル測定の際には、サンプルドレイン電流の測定による場合が多い。SPELEEMでは試料に対して負の高電圧が印加されているため、ドレイン電流の測定にはフローティングの直流電流計を必要とする。我々の装置ではこの目的のためのピコアンメーターが用意されていて、ピコからミリアンペアまでの電流測定ができる。

2.2 光学系

電子光学系の模式図をFig. 3に示す。主な構成は、以下のとおりである。

1. 3つのコンデンサーレンズと電子照射銃で構成する電子ビーム照射系①～④。
2. 照射電子を 120° 反射させると共に、集束効果もあるビームセパレーター⑤。
3. 試料前面にある対物レンズ⑬。
4. 4つのレンズ(転送レンズ、フィールドレンズ、中間レンズおよび1つの投影レンズ)で構成するイメージコラム⑥～⑨。
5. 阻止レンズ、イメージレンズ(L1)、半球アナライザー、加速レンズ、イメージレンズ(L2)で構成するエネルギーアナライザー⑩～⑭。
6. 2つの投影レンズで構成する投影レンズ系⑮～⑯。

Fig. 3. Schematic of optical system. ① electron gun, ② condense lens 1, ③ condense lens 2, ④ condense lens 3, ⑤ beam separator, ⑥ transfer lens, ⑦ field lens, ⑧ intermediate lens, ⑨ projector lens, ⑩ retarding lens, ⑪ imaging lens 1, ⑫ analyzer, ⑬ imaging lens 2, ⑭ acceleration lens, ⑮ projector lens 2, ⑯ projector lens 3, ⑰ MCP and phosphor screen, ⑱ objective lens, ⑲ specimen, ⑳ illumination aperture, ㉑ selected area aperture, ㉒ contrast aperture, ㉓ analyzer slit. The solid line shows image mode process, while the dotted line shows diffraction mode process.

全てのレンズの前或いは後ろには電子軌道を修正するためのデフレクターを装備しているが、Fig. 3にはそれを略している。入射電子ビームを用いる場合、試料と電子銃間の電位調整で、対物レンズと試料間の電子は試料と電子銃間の電位調整で $-5\sim 500\text{ eV}$ に減速される。半球アナライザーの出射スリットはエネルギー分散面に挿入でき、エネルギー幅 0.3 eV の光電子を選択できる。これにより色収差を減少させることができるだけでなく、内殻電子のエネルギー選択も可能にした。エネルギーアナライザーのパスエネルギーは 1 keV である。3つのアパチャー(電子ビーム入射アパチャー、制限視野アパチャーおよびコントラストアパチャー)は其々ビームセパレーターとフィールドレンズに装着されている。

固体表面から放出もしくは反射された低速電子を結像させるためには、対物レンズにおいて高エネルギーに加速しなければならない。この場合の対物レンズは高速電子の場合の対物レンズと比べれば初段の加速電場によってもたされる非常に大きい収差を伴う。対物レンズは磁場型の三極レンズであり、最終電子エネルギーを 20 keV 、電場強度 10 kV/mm 、初期エネルギー 10 eV 、エネルギー幅 $0.5\text{ (}0.1\text{) eV}$ の放射電子の場合、理論分解能は $5\text{ (}3\text{) nm}$ である。SPELEEMにとって、空間分解能は電子光学系によって決定される。顕微鏡の空間分解能を制約する収差は主に球面収差、色収差および回折収差である。フィールドレンズにある収差とコントラスト

ト調整用のコントラストアパチャーを絞ることによって球面収差と色収差は小さくなるが、絞りすぎると逆に電子の回折収差が大きくなることを配慮しなければならない。エネルギー分解能は照射光のエネルギー分解能とエネルギーアナライザーのエネルギー分解能双方によって決定される。実際の分解能はその他の要因、例えば試料の種類、レンズ電流、高電圧安定性および調整状況などの影響も受ける。より高い分解能を目指すためには、もっと複雑な手段でビームセパレーターと対物レンズの収差（色収差、球面収差）を補正しなければならない。収差除去において最も注目されているのはドイツの SMART プロジェクトである*¹⁰。

2.3 各種モード

SPELEEM の基本機能にはイメージモード、回折モードと分散モードの3種類がある。全てのモードにおいて、中間レンズまでのレンズは同じように励磁される。モード間の切り替えは中間レンズ以後のレンズの励磁変化と適当なアパチャー設定によって行う^{11, 12}。

LEEM として使う場合、電子照射系から発生する入射電子はビームセパレーターで曲げられて試料の直前において 20 keV のエネルギーから急激に減速される。試料表面で反射された後、再び 20 keV まで加速される。低エネルギー電子とはいうものの、実際の装置内で低速電子が存在するのは、対物レンズと試料表面近傍の空間のみである。加速された反射電子ビームはビームセパレーターで曲げられてイメージコラムに到達し、最後にアナライザーを通過してスクリーンに投影される。さらに、試料表面で反射された電子ビームは対物レンズの後方集光面に LEED (low Energy Electron Diffraction) パターンを形成する。LEED パターンはビームセパレーターと転送レンズによってフィールドレンズに転送される。イメージモードにおける結像過程は Fig. 3 に示す実線を参考にされたい。コントラストアパチャーをフィールドレンズの中心にある回折パターンの 00 電子ビームを選択するように設定すれば、明視野像が得られ、他の回折ビームを選択すれば暗視野像が得られる。イメージモードから回折モードに切り替える場合、中間レンズの励磁電流を変化させて集光面と像面の位置を変え、集光面にある LEED パターンを蛍光スクリーンに投影する。回折モードの結像過程は Fig. 3 の点線で表示される。電子照射系

の入射アパチャーとビームセパレーターにある制限視野アパチャーを選ぶことにより、局所領域の LEED パターンが得られる。制限視野アパチャーには3つのサイズ (200 μm , 100 μm と 20 μm) がある。対物レンズの拡大率 22.3 倍を考慮すると、アパチャーの選択によって、試料上の最小 896 nm の局所領域選択ができる。位相コントラスト、結晶の周期構造による回折コントラスト観測は LEEM の最も重要な機構である。MEM (Mirror Electron Microscope) は入射電子ビームを用いる場合の特殊モードの1つである。試料の電位を電子銃の電位より低くすることにより、入射電子は試料に侵入せずに表面で反射される。MEM は回折と干渉コントラストを持たない試料の研究に有用であり、試料表面のポテンシャル分布や表面電場と磁場分布のイメージを取得することもできる。MEM イメージは試料表面の電場不均一に由来するコントラストを見るので、LEED や LEEM のように表面清浄化の必要がない。

装置に放射光を入射し、XPEEM として利用する場合、光学系中の電子ビーム照射部分は使わない。具体的には Wehnelt 電位を調整し、入射電子ビームを止めて、代わりに光を試料に照射する。試料から放出されてきた光電子のイメージングの際には、LEEM モードにおける転送レンズ、投影レンズおよびアナライザーの設定をそのまま維持する。放出される光電子のエネルギーは 0 から光エネルギーの大きさから仕事関数を引いた値までの範囲である。エネルギーアナライザーを通過する光電子の選択は、試料の電位調整によって行う。試料の電位が変わると、対物レンズとの間の電場が変わるから、焦点合わせるために対物レンズの励磁電流にも多少の調整を施す。

放射光 XPEEM の特長は電子エネルギーの自由選択である。内殻から放出される光電子を選択して結像すれば、元素選択されたイメージが得られる。また、調べたい局所領域の完全な分光情報は、異なるエネルギーを持つ光電子によるイメージの取得によって得ることができる。光電子は広い角度範囲と広いエネルギー分布を持つので、光学系における電子の透過率を犠牲にすれば、コントラストアパチャーを挿入することで分解能を高められる。一般的な分光顕微手法において、20~50 eV 程度の範囲内の低いエネルギーをもつ光電子を利用した方は強度が得られ、一方、磁気二色性 XPEEM を利用して磁気イメージする場合は明るい像を得るために、一次光電子によって励起された二次電子を利用して結像したほうが有利である。

分散モードにおいてはイメージモードと同様に、回折パターンがエネルギーアナライザーの分散面に移されるが、像面の代わりに、分散面は投影レンズによってスク

* SMART プロジェクトでは電子ミラーを使用することにより収差を補正し、理論上の最高空間分解能 $\sim 1\text{ nm}$ を達成できる。また、 Ω フィルターの装着によりエネルギーを選択も可能とし、エネルギー分解能を 0.1 eV の達成を目標にしている。SMART 計画は完全に実現すれば、SPELEEM の全ての機能を持つと同時に、高い空間分解能と高い透過率も実現できると期待されている。

リーンに映される。したがって、スクリーンにはアナライザーのシャープなスリットの像が現れる。そこでスリットを外せば、エネルギー軸に沿った強度分布が得られる。ビームセパレーターの間にある制限視野アパチャーは中間像面に挿入し、分析する領域を選択するために用いる。コントラストと制限視野アパチャーは、同時に使用して、エネルギーアナライザーに入る電子ビームを調整する。これらのアパチャーを小さくすることにより、直径数百 nm 以下の局所領域の分光スペクトルを得ることができる。

LEEM の場合は電子線の強度が強く、S/N が良くてビデオレートのイメージ観察ができるが、光電子を用いるイメージモードおよび分散モードの場合は、利用するシグナルによっては、十分なコントラストを得るために、数秒或いはそれ以上の積算時間が必要となる。イメージモードにおいて視野は $2\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ まで変化可能である。

以上述べてきたように、SPELEEM では、実験の必要性に応じ、PEEM, LEEM, LEED の各モードを選択でき、その他に、補助的に MEM 或いは局所領域の光電子回折 (PED) と価電子角度分布 (VPEAD) 測定を用いる。これらの各種測定モードを上手く組み合わせることで、局所領域の原子構造および電子状態の観測が可能となる。

2.4 計測システム

SPELEEM に付属の計測ソフト U-view 2002 は画像取得に使われている。このソフトを使用すれば画像断面または局所領域の強度分布を簡単に取得できる。全てのレンズ電流或いは試料の電位はパソコンから遠隔操作で制御できる。測定には Peltier 冷却型 CCD カメラと固定枠を用いる。装置を分光器動作とマッチングさせ、放射光を利用した光電子顕微鏡の性能をフルに発揮させるために、今回 Fig. 4 に示すような計測システムを独自に開発した。アンジュレータと分光器は SPring-8 制御システムに一括管理されている。入射光のモニターとして、1 台のピコアンメーターが集光ミラーに接続されてミラー電流を測定する。開発したソフトでは、CCD カメラから画像を取得すると同時にアンジュレータと分光器を制御し、ミラー電流をモニターする。したがって、入射光エネルギーを走査しながらイメージを同時に自動取得できるようになった。画像の規格化はミラー電流或いは蓄積リング電流を用いる。また、このソフトを使えば、画像上の複数領域の光電子強度変化を同時に測定でき、異なる領域の吸収スペクトルを一括して得ることもできる。

SPring-8 の軟 X 線ビームラインでは、偏光の高速スイッチングも実現しているが、本ソフトは高速スイッチ

Fig. 4. Schematic of the experimental configuration. The CCD camera, pico-ammeter and the SPring-8 control system are controlled simultaneously.

ングに追従しながら画像の保存と処理もできるようになっている。

3. 実験例

SPring-8 における SPELEEM の最初の立ち上げ実験は、軟 X 線ビームライン BL 27 SU で行われた。BL 27 SU は縦或いは横の直線偏光を供給するビームラインである。不等間隔平面刻線回折分光器 (VLSPGM) を採用することにより高いエネルギー分解能と再現性を実現している¹³⁾。1,000 eV の光においてフォトンフラックスは約 10^{11} photons/s である¹⁴⁾。以下ではいくつかの実験例を紹介する。

3.1 nano-XANES

SPELEEM のマルチモードと放射光を用いる実験の一例として Fe 酸化膜の nano-XANES 測定の結果を紹介する。Fe の酸化膜は空气中で試料を高温 ($>1,300\text{ K}$) 加熱することで作成した。高い濃度の酸素雰囲気中では、Fe 酸化膜の表面再構成が起こる。Fig. 5 a には 1,048 K でアニール後の視野径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のミラーイメージを示す。 $20\text{ }\mu\text{m}$ サイズの制限視野アパチャーを入れて局所領域の構造は回折モードで確認した。Fig. 5 b に示される LEED パターンを解析した結果、Fe 酸化膜における表面構造は $c\sqrt{2}\times 5\sqrt{2}\text{ R }45^\circ$ であることがわかった。Fig. 5 c には局所領域 Fe の $L_{2,3}$ 吸収端周辺の吸収スペクトル (XANES) のアニール温度依存性を示す。局所 XANES を取得するには、入射 X 線のエネルギーを Fe の L 吸収端を挟んだエネルギー範囲でスキャンし、これと同期させて取得した PEEM イメージの局所領域の強度を記録する。

XANES における Fe の L 吸収端スペクトルの変化は Fe 酸化膜の変化を表している。アニールしない場合、Fe の L_3 吸収端には矢印 A と B で示す 2 つの成分が見られる。この場合 Fe 酸化膜にはピュアな Fe の状態が混在し、混合状態は其々 Fe^{3+} 正四面体、正八面体および Fe^{2+} で

Fig. 5. (a) Mirror image of iron oxide with field of view 10 μm. (b) LEED pattern of a selected region of the iron oxide. (c) Nano-XANES of a selected region of the iron oxide obtained at different annealing temperatures.

ある。したがって、XANES は異なる状態の重なりを示す。A 成分は Fe^{2+} に対応し、B 成分は Fe^{3+} に対応すると考えられる。883 K 或いはそれ以上の温度でアニールすれば、 Fe^{3+} の成分がなくなり、 Fe^{2+} 成分が強くなる。この結果は 830 K 以上の温度下で Fe 酸化膜は FeO に転移するとする文献の結果と一致する¹⁴⁾。本結果は、nano-XANES でなくては得られないような結果ではないが、実際にナノ領域の MEM, LEED, XANES が試料表面の同 1 か所で測定できており、この点においても表面の広い範囲の測定領域を平均化した信号を測定しているに過ぎない一般の手法と比べて確度の高い実験結果であると考えている。

3.2 nano-XPS

ここでは、微小領域の光電子スペクトル測定の例を示す。一般的に光電子スペクトルを得るためには、光電子のエネルギーを 0.1~0.2 eV の間隔で走査し、連続的に数十枚の XPEEM 画像を取得する。取得した画像から、数百 nm 四方領域の光電子強度をエネルギーの関数でプロットしてスペクトルを得る。このスペクトル取得方法は時間がかかるが、全視野のすべての情報が得られるという特徴がある。一方、LEEM あるいは PEEM イメージから選ばれる局所領域のスペクトルを得るには、短時間で測定できる分散モードを用いて直接スペクトルに変換する方法も可能である。試料の電位を変化させれば、スペクトルはエネルギー軸方向を移動し、ほかのピークが現れる。試料の電位変化範囲は -5 V から 500 V であり、分散モードで得たスペクトルのエネルギー分解能は 0.5 eV である。

nano-XPS 測定が可能であることを示す例として、Si (111) 清浄表面における In の成長と化学状態変化について紹介する。**Fig. 6** には XPEEM 像、エネルギー分散像および局所領域の光電子スペクトルを示す。Si(111) 表面の上に In を蒸着すると、2 次元的な膜が成長した後、三次元的な In 島が成長する (S-K モード)¹⁵⁾。Fig. 6 に示す XPEEM イメージは 500 eV の放射光で励起した二次電子を使っている結像である。視野 50 μm の PEEM イメージには明るい In の島が確認できる。

20 μm サイズの制限視野アパチャーを In の 3D 島上に合わせて、分散モードに切り替えれば Fig. 6 (b) に示すようなエネルギー分散イメージが得られる。エネルギー分散イメージにおいて、1 つ 1 つのエネルギーに対応するピクセルの強度を積分してスペクトルを得る。分散モードで得られた nano-XPS から In の 3d 5/2 と 3d 3/2 ピークをはっきり観測した。これは、2 次元膜ではない、3 次元的な島状の領域からのみの光電子スペクトルに相当する。ここでは詳しく示さないが、表面上の様々な領域を選んで光電子スペクトルを測定することにより、In の化学状態が膜厚によって変化することを明らかにした¹⁶⁾。

3.3 XMLD を用いた反強磁性磁区ドメイン観察

放射光の偏光特性と XPEEM を組み合わせた磁区ドメイン観察研究が近年盛んである。これまで、磁区ドメインを観察するにはいくつかの手法、例えば、磁気光学カー効果 (MOKE) を利用する顕微鏡、Lorenz 力を利用する透過電子顕微鏡 (TEM)、磁力顕微鏡 (MFM) などがあった。これらの手法と異なって、XPEEM は元素の吸

Fig. 6. (a) PEEM image of 3 D In island growing on a Si (111) surface. (b) Energy dispersion image. (c) XPS obtained from the dispersion image.

Fig. 7. Absorption spectrum of NiO(001) around the Ni- L_2 edge and antiferromagnetic domain images measured by the combination of SPELEEM with XMLD.

収端における XMCD 或いは XMLD を利用してコントラストを得る。よく知られているように、XMCD 効果は内殻からスピン分裂した非占有状態への遷移確率の偏光依存性により強磁性物質の吸収端前後に観測される。磁化方向と円偏光方向の相対関係により、放出する光電子の強度が異なる。大きい XMCD シグナルは遷移物質の $L_{2,3}$ 吸収端領域で観測され、それは 2p 内殻における大きいスピン-軌道分裂と 3d 軌道の大きい交換相互作用によるものである。総和則によって、スピンと軌道磁気モーメントの寄与を分離して求められる。光電子像の各ピクセルに対して、磁気光学総和則を適用すれば、スピン磁気モーメント・軌道磁気モーメントの空間マッピングが可能となる。これは磁気異方性など軌道磁気モーメントが重要な役割を担う現象の理解には重要である。

直線偏光を利用して XPEEM 観察を行った場合 (XMLD)、強磁性体のみならず反強磁性体の磁区観察ができる。すなわち、偏光ベクトルと磁化方位とが、垂直か或いは平行かによつての吸収に差が生じる。近年、ス

ピンバルブなどに反強磁性体が用いられるようになって、反強磁性体の応用性が認識された。しかし、従来の観察手法では、反強磁性体では隣り合う磁性原子間で磁気モーメントが打ち消しあってしまうため、その磁区構造観察は極めて困難であった。反強磁性体の磁区構造を直接観察することができる XPEEM は反強磁性体研究になくてはならない手段となってきた。

BL 27 SU では 8 の字アンジュレーターを使用しているので、試料の位置変動せずにアンジュレーターのギャップ変化だけで垂直或いは水平直線偏光の切り替えができる。この特性を利用して、SPELEEM と XMLD の手法で、代表的な反強磁性体 NiO(001) の表面磁区観察を行った^{17, 18)}。実験結果を Fig. 7 に示す。吸収スペクトルから矢印 A と B で示されるような特徴的な分裂を示す Ni の L_2 吸収端を確認できた。画像は視野 50 μm における 2 つのピークに対応する光エネルギーで取得した画像の割算で得た結果である。明暗の領域は其々異なる反強磁性ドメインを示す。磁壁は互いに垂直であり、〈100〉

と〈010〉方位に伸びることを確認できた。NiOの結晶構造はネール温度以下ではその反強磁性秩序により結晶が歪み、元々の立方構造から少し〈111〉軸方位に変形し菱面構造になる。このような結晶構造的な変化によって、4つのtwinドメイン(Tドメイン)ができる。1つのTドメインには更に3つの磁化容易軸[211]があり、3つのスピンドメイン(Sドメイン)を形成する。Fig. 7のイメージは、これまでPF¹⁹⁾やALS, BESSYなどで観測されたイメージよりもはるかにコントラストに富んでおり、T, Sのドメインの詳細な構造を観測できている。

4. 将来展望

現状でのXPEEM観察では、空間分解能が数十nmにとどまっている。光電子顕微鏡としてより高い空間分解能を得るためには、より輝度をあげる必要がある。現在、ビームスポットを小さく絞り、実効的な強度を高めるために、SPELEEM専用の集光ミラーと駆動機構を導入しようとしている。入射X線ビームを絞りすぎると、ビーム位置を探しにくくなる。また、電子相関によるエネルギー分解能が下がるので、試料の照射面積を妥当な50 $\mu\text{m} \times 35 \mu\text{m}$ となるように集光ミラーを設計した。更なる高い空間分解能を得るには、既に透過電子顕微鏡において成功した“焦点変調収差除去法”^{20~22)}をとりいれて、試みる予定である。また、ポンプ&プローブによる時間分解観察も視野に入れた研究も展開していきたいと考えている。

謝 辞

この論文のFig. 5, 6は大阪電気通信大学の越川孝範教授を責任者とした課題で得た結果であり、Fig. 7は東京大学物性研究所の奥田太一氏を責任者とした課題で得た結果である。SPRING-8におけるSPELEEMの立ち上げ作業は、大阪電気通信大学の越川孝範、安江常夫、清水宏、アメリカアリゾナ州立大学のE. Bauer、東京大学物性研の奥田太一、孫海林、NTT基礎研究所の渡邊義夫、日比野浩樹、前田文彦、鈴木哲の各氏のほか、PF、広島大学HiSORの研究グループより多大な協力を頂いた。計測システムの開発に関してはJASRIの松下智裕氏の貢献によるものである。装置のビームライン設置などご協力いただいたJASRIの室隆桂之と為則雄祐氏にも感謝したい。また最初に紹介したように、本研究は現在も進行中の文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトによる支援の元に行っている。

文 献

1) J. Stöhr, H.A. Padmore, S. Anders, T. Stämmler and M.

- R. Scheinfein: *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1297 (1998).
- 2) J. Stöhr, Y. Wu, B.D. Hermesmeier, M.G. Samant, G.R. Harp, S. Koranda, D. Dunham and B.P. Tonner: *Science* **259**, 658 (1993).
- 3) D. Spanke, V. Solinus, D. Knabben, F.U. Hillebrecht, F. Ciccacci, L. Gregoratti and M. Marsi: *Phys. Rev. B* **83**, 5201 (1998).
- 4) Th. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K.C. Prince, G. Lilienkamp and E. Bauer: *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1287 (1998).
- 5) T. Hara, T. Tanaka, T. Tanabe, X.M. Marechal, K. Kumagai and H. Kitamura: *J. Synch. Rad.* **5**, 426 (1998).
- 6) T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Seike, Y. Saito, T. Muro and H. Kitamura: *Nucl. Instrum. Methods A* **498**, 496 (2003).
- 7) S. Sasaki, K. Miyata and T. Takada: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **31**, L 1794 (1992).
- 8) T. Tanaka, T. Hara, M. Oura, H. Ohashi, H. Kimura, S. Goto, Y. Suzuki and H. Kitamura: *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4153 (1999).
- 9) F.Z. Guo, T. Wakita, H. Shimizu, T. Matsushita, T. Yasue, T. Koshikawa, E. Bauer and K. Kobayashi: *J. Phys.: Condens. Matter.* **17**, 1363 (2005).
- 10) R. Wichtendahl, R. Fink, H. Kühlenbeck, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Schlögl, H.J. Freund, A.M. Bradshaw, G. Lilienkamp, Th. Schmidt, E. Bauer, G. Benner and E. Umbach: *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1249 (1998).
- 11) E. Bauer: *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 11391 (2001).
- 12) E. Bauer: *Rep. Prog. Phys.* **57**, 895 (1994).
- 13) H. Ohashi, E. Ishiguro, Y. Tamenori, H. Okumura, A. Hiraya, H. Yoshida, Y. Senba, K. Okada, N. Saito, H. Suzuki, K. Ueda, T. Ibuki, S. Nagaoka, I. Koyano and T. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Methods A* **467**, 533 (2001).
- 14) K.O. Legg, F. Jona, D.W. Jepsen and P.M. Marcus: *Phys. Rev. B* **16**, 5271 (1977).
- 15) A. Pavlovskaya, E. Bauer and M. Giessen: *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2478 (2002).
- 16) H. Shimizu, F.Z. Guo, A. Nakaguchi, T. Yasue, E. Bauer, K. Kobayashi and T. Koshikawa: in preparation.
- 17) H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, S. Anders, F.U. Hillebrecht and J. Stöhr: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2878 (2001).
- 18) J. Stöhr, A. Scholl, T.J. Regan, S. Anders, J. Luening, M. R. Scheinfein, H.A. Padmore and R.L. White: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1862 (1999).
- 19) T. Kinoshita, T. Wakita, H.L. Sun, T. Tohyama, A. Harasawa, H. Kiwata, F.U. Hillebrecht, K. Ono, T. Matsushima, M. Oshima, N. Ueno, Y. Saitoh and T. Okuda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2932 (2004).
- 20) T. Ikuta: *J. Electron Microsc.* **38**, 415 (1989); T. Ikuta: *Appl. Opt.* **24**, 204 (1985).
- 21) Y. Takai, Y. Kimura, T. Ikuta, R. Shimizu, Y. Sato, S. Isakozawa and M. Ichihashi: *J. Electron Microsc.* **48**, 879 (1999).
- 22) T. Koshikawa, H. Shimizu, R. Amakawa, T. Ikuta, T. Yasue and E. Bauer: *J. Phys.: Condens. Matter.* **17**, 1371 (2005).