

2011B1846

BL47XU

## Dy-Fe-B 薄膜の硬 X 線光電子分光と Dy 3d XPS の偏光依存性測定の試み Hard X-ray Photoemission of Dy-Fe-B Film and Search for Polarization Dependence in Dy 3d XPS

今田 真<sup>a</sup>, 寺嶋 健成<sup>a\*</sup>, 伊佐治 辰昭<sup>a</sup>, 加田 大昌<sup>a</sup>, 藤田 茜<sup>a</sup>, 嶋 敏之<sup>b</sup>  
Shin Imada<sup>a</sup>, Kensei Terashima<sup>a</sup>, Tatsuaki Isaji<sup>a</sup>, Hiromasa Kada<sup>a</sup>, Akane Fujita<sup>a</sup>, Toshiyuki Shima<sup>b</sup>

<sup>a</sup>立命館大理工, <sup>b</sup>東北学院大工

<sup>a</sup>Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University,

<sup>b</sup>Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University

Dy-Fe-B 薄膜の電子状態を解明するために硬 X 線光電子分光(HAXPES)を行った。キャップ層が Mo 層 3 nm であるとき、その下の Dy-Fe-B 層は酸化されていないことが、Fe 2p XPS から示唆された。Dy 4f 電子が受ける結晶場を反映して Dy 3d XPS の多重項構造の強度比が偏光依存性を示すと考えて、その検出を試みたが有意な偏光依存性は観測されなかった。

キーワード： HAXPES, Nd-Fe-B 永久磁石薄膜, Dy-Fe-B

### 背景と研究目的：

ネオジム磁石における耐熱性能(つまり高温で十分な保磁力を持つこと)の発現機構に対するディスプレイ添加の役割の解明を行うことで、高性能永久磁石の脱レア・アース化および低コスト化開発につながると期待される。そのために、結晶磁気異方性や磁氣的結合を支配すると考えられる電子状態の異方性を、磁性を主に担う Fe 3d 電子と希土類 4f 電子を中心に明らかにする必要がある。これらの電子状態は、Fe 2p および希土類 3d 内殻光電子スペクトルに反映されることが知られている。

本研究では、Dy-Fe-B 薄膜の Fe 3d および Dy 4f 電子状態を硬 X 線光電子分光によって明らかにすることを目指した。Dy 4f 電子状態の異方性を検出する手法の 1 つとして、Dy 4f 軌道の電気四極子が Dy 3d 内殻光電子分光の偏光依存性を引き起こすと考えられる[1]ので、その観測を試みた。

なお、本課題においてバルク材の光電子分光の温度依存性測定も行ったが、超高真空中であっても試料表面の酸化が昇温によって進んだため、温度依存性を特定するに至らなかった。

### 実験：

試料は超高真空マグネトロンスパッタ法により(base pressure  $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下)、次のように作製した。まず、MgO(100)単結晶基板上に Mo バッファ層を 20 nm 室温において成膜し、その後 750°C まで基板加熱を行った。この後基板温度を 625°C に下げた後に Dy-Fe-B 層を 100 nm、Nd-Cu 層を 1nm 成膜後 575°C でアニールし、室温で Mo 層を 3 nm 成膜した(以後 Dy-Fe-B/NdCu と表記)[2]。成膜時は Ar ガスを導入し、0.173Pa の真空度で行った。電子線プローブマイクロアナリシスより Dy-Fe-B 層および Nd-Cu の組成は Dy<sub>15.2</sub>Fe<sub>70.2</sub>B<sub>14.6</sub> および Nd<sub>36.5</sub>Cu<sub>63.5</sub> (at.%)と決定された。また、Dy-Fe-B 層は X 線回折によって Dy<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶相であることが確認された。試料は、測定前に超高真空中で熱消磁した。

HAXPES 実験はビームライン BL47XU の光電子分光ステーションを用いて 7940 eV の硬 X 線励起光で行い、試料温度は室温とした。電子分析器は VG シエンタ社製 R4000 を使い、パスイネルギーを 200 eV、スリット幅を 0.5mm、スリット形状を curved とした。TOA(試料表面と光電子放出方向のなす角)は 89°としたので、光電子放出方向と MgO 基板の[100]方向のなす角は 1°である。また、光電子アナライザは入射光と同じ水平面上に設置されている。入射光の偏光は、アンジュレータから発生する光の電場ベクトルの向きが水平方向であるので、このときの光電子分光の実験配置は p 偏光配置(入射光と光電子放出方向が張る平面(散乱面)内に偏光の電場ベクトルがある)である。一方、ダイヤモンド移相子を用いて入射光の電場ベクトルを鉛直方向に変更した実験も行った。この実験配置は、s 偏光配置(偏光の電場ベクトルが散乱面に垂直)である。

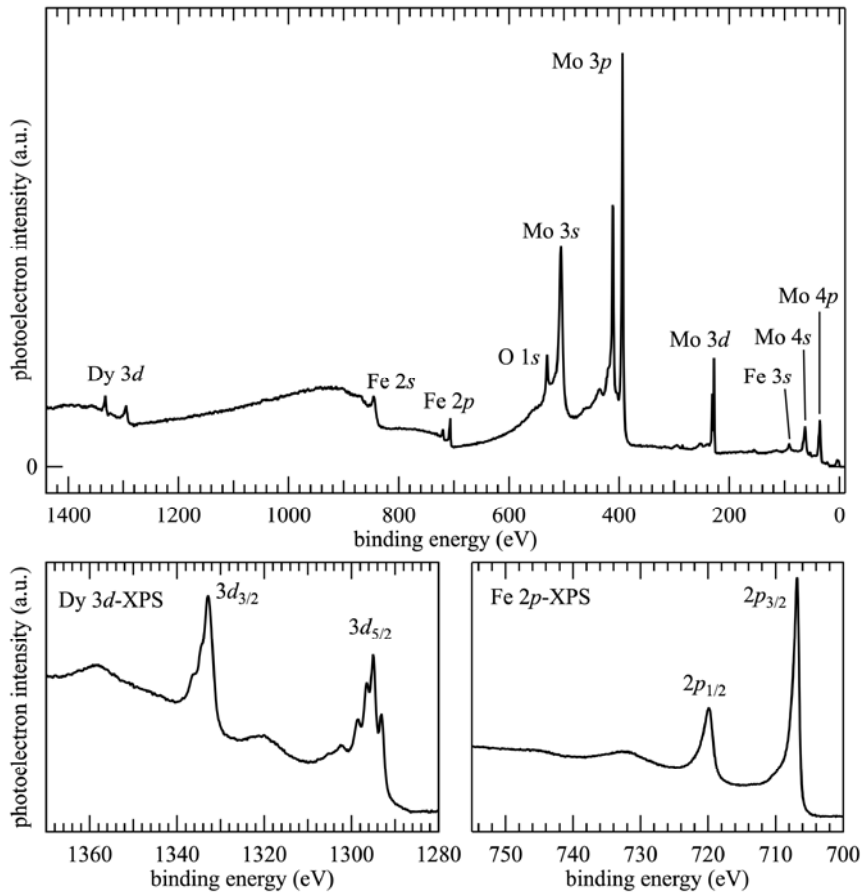


図 1. ワイドスペクトル (上段)と Dy 3d および Fe 2p (下段) の結果

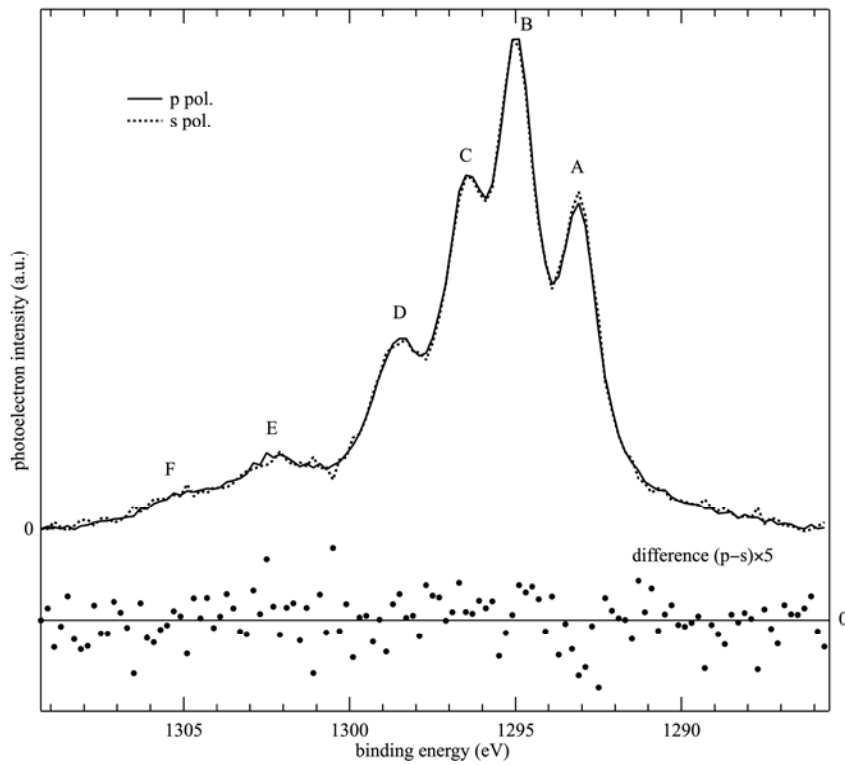


図 2. Dy 3d の偏光依存性。光電子スペクトルから Shirley 型[4]のバックグラウンドを差し引き、スペクトルの面積で規格化してある。構造 A においては、s 偏光の光電子強度が p 偏光のそれより大きい傾向が見られる。一方、構造 B および C の頂上付近では p 偏光の方が強い傾向が見られる。しかし、これらの傾向は差分スペクトルを見ると、ノイズを越えて有意とは言えない。

**結果および考察：**

p 偏光配置での HAXPES の結果を図 1 に示す。ワイドスペクトルには、試料の最表面の Mo の各種ピークが顕著に観察され、Mo の表面が大気暴露の影響で酸化された影響で O 1s ピークが見られる。Dy 3d と Fe 3s、2p、2s は Dy-Fe-B 層からの寄与である。Nd-Cu 層のシグナルは図 1 上段のスペクトルでは確認できないが Nd 3d 領域の測定では 980 および 1003 eV 付近にスペクトル強度が観測された。

図 1 下段右の Fe 2p の形状から、Fe は酸化の影響が小さいことが分かる。2p<sub>3/2</sub> 成分は、707 eV 付近に鋭いピークを示す。また結合エネルギーが大きくなる向きに広めの裾を引いており、714 eV あたりまでの間に明らかな構造は見られない。2p<sub>1/2</sub> 成分は内殻の寿命が短いことで幅が広めだが、やはり 720 eV 付近のピーク以外に明らかな構造は見られない。このように試料中の Fe が酸化されている兆候は見られなかった。一方、Dy 3d は 3d<sub>5/2</sub> は 1295 eV 付近のピーク(図 2 のピーク B)に加えて 1293、1296.5、1298.5、1302、1305.5 eV 付近に構造(図 2 の構造 A、C、D、E、F)が、また 3d<sub>3/2</sub> は 1333 eV 付近のピークに加えて 1334.5、1336.5 eV 付近に構造が見られる。なお、Fe 2p の 732、745 eV 付近の構造及び、Dy 3d の 1320、1358 eV 付近の構造は何れも主構造から 25 eV 離れており、プラズモンロスサテライトと考えられる。全体的なスペクトルの結合エネルギーは、文献[3]で報告されている(Nd<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B における Dy 3d のピーク位置(3d<sub>5/2</sub> が 1296.5 eV 付近、3d<sub>3/2</sub> が 1334.5 eV 付近)より 1.5 eV 結合エネルギーが小さい。文献[3]の Fig.4(a)においては 3d<sub>5/2</sub> のピーク近傍(約 1294.5、1300、1302~1307 eV)と 3d<sub>3/2</sub> のピーク近傍(1338 eV)に肩構造が見られ、これらをより高分解能で観測した結果が今回観測された多ピーク構造だと考えられる。また、図 2 の構造 A~F は、4f 電子数が 9 である場合に特有な多重項構造であることが理論[5]との比較で確認される。Dy は、金属状態と酸化物いずれも 4f<sup>9</sup> 電子配置であるが、2 つ以上の化学状態があれば、異なる結合エネルギーを取る可能性が高い。

図 2 に、Dy 3d の偏光依存性を示す。構造 A においては、s 偏光の光電子強度が p 偏光のそれより大きい傾向が見られる。一方、構造 B および C の頂上付近では p 偏光の方が強い傾向が見られる。しかし、これらの傾向はノイズレベルを超えて有意とは言えない。電子状態の異方性を定量的に議論するには、図 2 のスペクトルよりも格段にノイズの少ない測定が必要である。

**今後の課題：**

希土類元素の 3d XPS の偏光依存性は本研究では観測されなかったが、その後 4f 電子状態の異方性を解明する手法として注目を集めている[6]。この手法は、希土類 4f 電子が持つ 4 極子ならびに 16 極子に敏感であるために、結晶場基底状態の決定などに有用である。従って、希土類磁石の結晶磁気異方性についての研究に応用すれば、これまでの実験的研究と相補的な役割を果たしうるとともに、理論的研究の検証に役立つ可能性がある。

**参考文献：**

- [1] B. T. Thole and G. van der Laan, *Phys. Rev. B*, **44**, 12424 (1991). III E 節の I<sup>20</sup> が本報で観測を試みた偏光依存性に対応する。
- [2] R. Nakagawa *et al.*, *IEEE Trans. Mag.*, **51**, 2104904 (2015).
- [3] J. Wang *et al.*, *AIP Adv.*, **5**, 097206 (2015).
- [4] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **5**, 4709 (1972); A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.*, **54**, 13 (1982).
- [5] S. Imada *et al.*, unpublished.
- [6] A. Sekiyama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 013706 (2019).

\* 現所属: 物質・材料研究機構

\* Current affiliation: National Institute for Materials Science