

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13340

研究課題名(和文) 実用材料の可変環境場における軟X線磁気円二色性測定

研究課題名(英文) Soft X-ray magnetic circular dichroism for practical materials under variable fields in an ambient environment

研究代表者

沢田 正博 (Sawada, Masahiro)

広島大学・放射光科学研究センター・准教授

研究者番号：00335697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、今まで困難であった大気圧や低真空の実用環境下での軟X線分光システムの開発を行うとともに、実用デバイス構造として有望な磁性薄膜構造や磁性ナノ構造の作製と評価を進めて、実用材料やデバイス動作状態に対する軟X線分光計測を目標とした研究開発を実施した。超高真空の放射光ビームラインから大気圧/低真空の実験槽に軟X線を導入するための方法を確立するとともに、光検出手法の分光計測を具体的に検討してその実現可能性を実証して、共鳴反射率を計測するためのリフレクトメータの設計と製作を行った。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have developed a breakthrough instrument for soft X-ray spectroscopies under an ambient environment and low-vacuum condition. Concurrently with the development, practical-oriented types of magnetic thin films and nanostructures have been fabricated and investigated, whose structures are promising candidates for novel devices. The final goal of the project is to achieve operando spectroscopies in an ambient environment for the device-related magnetic nanostructures at a soft X-ray synchrotron beamline. Firstly, we established methodology to introduce soft X-ray beams into low-vacuum or atmospheric pressure environment from a ultra-high vacuum chamber of the beamline. Consecutively, we designed and manufactured a prototype of reflectometer for a measurement of soft X-ray resonant reflectivity, based on a preliminary optical simulation to realize the spectroscopic measurements by means of photon detection method in a low-vacuum chamber at the end of beamline.

研究分野：物性物理

キーワード：軟X線 吸収分光 反射率測定

1. 研究開始当初の背景

円偏光放射光を活用した軟 X 線吸収分光 (XAS)、および、その磁気円二色性 (XMCD) 測定は、物質の化学状態や電子状態を直接観測が可能であるとともに、物質の磁気特性や局在磁気モーメントの元素選択的な定量分析に活用することができる。軟 X 線領域のエネルギー帯は遷移金属磁性元素の L 吸収端に対応するため、XMCD 測定は、遷移金属化合物や遷移金属磁性体を対象に、物質科学および材料科学分野で広く活用されてきた。

XAS および XMCD 測定法は、軟 X 線放射光ビームラインと直結された超高真空チェンバ内での測定が要求されるとともに、電子収量法による軟 X 線吸収量の計測原理から本質的に表面敏感な計測手法である。したがって、対象試料の表面処理や表面保護の方法が確立されていることが実験の前提になる。それにもかかわらず、XMCD 測定は、バルク結晶試料の破断清浄面に対する測定をはじめ、結晶表面上に吸着または成長させたナノ磁性体構造、磁性薄膜、磁性人工格子等多くの物質系に利用されてきており、サイトあたりのスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの定量分離や、軌道磁気モーメントの異方性評価に活用され、磁性を電子論的に理解するための強力なツールとしてその地位を確立している。

しかしながら、XMCD 測定における超高真空中計測の必要性や観測手法の表面感受性は、自ずとその活用に限界を与えている。たとえば、超高真空中の計測である以上、大気実用環境下におけるスピン電子デバイス構造内の磁気状態や、デバイス動作状態下での磁気状態変化にアクセスすることはできない。ガス雰囲気下での化学反応プロセスや、電解質中での電気化学反応による、物質の電子状態変化や磁性材料の特性変化を追いかけるその場計測も不可能である。また、表面感受性が高い手法であるが故、積層構造等で関心領域が表面から深い領域に埋め込まれた試料でもその活用が困難である。

軟 X 線領域の XAS および XMCD を実用環境・実用材料について活用していくためには、超高真空環境が要求される制限を何らかの方法で回避して、低真空/大気圧環境での計測可能な環境を提供すること、そして、電子収量法の代替として光学的検出手法による分光手法を取り入れて、表面鈍感な計測を実現することが重要な課題となる。これらの課題解決により、放射光を活用した強力な磁気光学計測である XMCD 測定を「超高真空下での理想表面試料に対する基底状態の観測」から、「磁気応用材料を実用状態で環境場を可変しながら観測」する計測手法に昇華させ、磁性材料研究の世界を変えていく新しい方法論確立が期待される背景があった。

2. 研究の目的

本研究では、今まで困難であった大気環境をはじめとする実用環境下での計測と、表面処理が本質的に困難な実用材料に対する計測をとともに可能にする新しい XAS/XMCD 測定システムを開発することを目的とする。また、システム開発と並行して、実用デバイス構造として有望な磁性薄膜構造や磁性ナノ構造の作製と評価を進める。これらの試料を対象にして、新しい計測システムにおける実用材料の測定が実際に可能であることを実証する。

現状、軟 X 線吸収磁気円二色性 (XMCD) 測定のためのシステムは、超高真空の放射光ビームラインに直結された超高真空チェンバ内に構築されている。軟 X 線領域の光は、大気や真空封止フィルタ膜に対する透過長が極めて短いため、赤外・可視・紫外光や硬 X 線の場合と異なり、通常、大気環境下に光を取り出して実験することができない。一方、超高真空チェンバ内での実験セットアップは制限が大きく、試料に対してガス圧・電圧電流・応力等の様々な環境場を与えながら計測することは事実上不可能である。さらに、軟 X 線吸収測定では、定量性確保のため電子収量法による Photon-in/Electron-out の検出手法を用いるので、試料面での検出深度が電子の脱出長に縛られて数ナノメートルの深さ領域しかプローブすることができず、理想的な表面処理が可能で関心領域が表面近傍に存在する試料しか研究対象になりえない。本研究では、これらの制限を克服して、実用材料を実用環境下で XMCD 測定するために、以下のブレークスルーにチャレンジすることが具体的な目的となる。

1 つ目の課題は、軟 X 線放射光ビームラインにおいて、低真空/大気圧下での試料測定環境を実現することである。ビームラインと測定装置を多段の差動排気系や極薄のメンブレンで分離して差圧と軟 X 線の透過性を担保する方法論を確立することが目標になる。もう一つの課題は、表面処理や関心領域の深さに制限されない XMCD 測定手法の開発である。これを実現するために、吸収測定を反射法による Photon-in/Photon-out の検出手法に変更することを試みる。共鳴反射光強度スペクトルから吸収スペクトルを評価する新しい手法 (磁気共鳴反射法) を MCD 解析に延長して、定量的解析が可能なりフレクトメータを開発する。残る課題は、これらの開発と並行して、実際に新しい計測手法の実証試験に適した磁性材料試料を作製して、あらかじめ既存の手法でその特性を評価しておくことである。この試料を用いて、新システムの実証試験を実施することが、本研究の最終的な到達目標となる。

3. 研究の方法

本研究では、低真空/大気圧における軟 X 線吸収磁気円二色性(XMCD)測定のためのシステムの開発とその実証試験を実施するため、研究開発の要素ごとに、以下の方法で研究を実施した。

(1)軟 X 線透過真空封止技術の開発

軟 X 線放射光ビームラインにおいて、ビームラインと大気圧の測定チェンバを窒化シリコン膜で分離して、軟 X 線の透過性を担保しつつ差圧封止をする技術開発試験を行った。試験は、ベームラインを模した超高真空チェンバと圧力可変のヘリウム充填チェンバを窒化シリコン膜(厚さ 200nm)で隔てて、超高真空チェンバ側でヘリウムのリーク量を評価する方法で行った。リーク試験を終えた隔膜を実際の軟 X 線ビームライン持ち込み、透過率計測を実施した。また、実際にビームライン末端にこの隔膜を設置して、蛍光収量法による XAS 測定の実施試験を行った。

(2)磁気共鳴リフレクトメータの開発

軟 X 線放射光ビームラインにおいて磁気共鳴反射を実施するために、実際の軟 X 線ビームラインの光学系を前提とした反射実験系の具体的な光線追跡シミュレーションを実施して、リフレクトメータ装置の実現可能性と限界性能を検証する研究を行った。また、このシミュレーションの結果をもとに、具体的なリフレクトメータの設計を行い、リフレクトメータ構成要素の製作を実施した。

(3)薄膜磁気デバイス構造試料の作成と評価

低真空/大気圧における軟 X 線吸収磁気円二色性(XMCD)測定を適用すべき実用磁性材料として、磁気デバイス積層膜がその一例として挙げられる。単原子厚で構造制御されたトンネル磁気抵抗素子として有望な、強磁性層で六方晶ホウ化窒素膜を挟み込んだ試料を作製して、その構造と磁性を調べる研究を行った。

4. 研究成果

本研究の実施により明らかになった知見や研究開発の内容について、研究要素ごとに、以下のとおり報告する。

(1)軟 X 線透過真空封止技術の開発

放射光ビームラインは、超高真空のチェンバとダクトを經由して、ビームラインに直結された測定装置に軟 X 線を供給する。超高真空のビーム経路は、軟 X 線の気体分子による散乱を防いで供給される光の減衰を避けるとともに、ビームラインの光学系保護と光源加速器との超高真空接続が要求されるために必須である。このことにより、いままで、軟 X 線放射光を活用した分光実験装置は、ビームラインに直結させた超高真空装置として構成されていた。本研究開発では、ビーム

ラインの超高真空と分光実験装置の圧力環境を分離するための技術要素確立を行った。

はじめに、ビームライン系と装置系の真空分離のために、差動排気技術の活用を検討した。しかしながら、本研究開発を実施した広島大学放射光科学研究センターの軟 X 線ビームラインでは、光源のエミッタンスが大きく十分な放射光ビーム収束が困難であり、光学経路の途中で数ミリ程度のビーム幅が精々であり、差動排気的方式で差圧を確保することは困難であることがわかった。

差動排気法に替わる差圧確保の方法として、極薄メンブレンを活用した真空封止法を検討した。大気圧程度の差圧に十分に耐え、軟 X 線域の光を透過する程度に十分薄い(十分な透過性能を備える)メンブレンとして、200nm 厚の SiN 膜を具体的に検討した。Si 基板にウインドウサイズ 3mm × 3mm で形成された SiN メンブレンを入手し、真空ゲートバルブの隔壁窓に取り付けて、差圧試験を実施した。実測から評価されたリーク量は、 6×10^{-8} [Pa · m³/sec]程度であり、ビームラインの超高真空環境を 3×10^{-7} Pa 程度で維持したまま、測定装置側を大気圧にすることができることが明らかになった。

真空封止メンブレンには、耐差圧と同時に十分な軟 X 線透過率が要求される。差圧試験に用いたメンブレンに対して、実際にビームラインが供給する軟 X 線を面直入射させて、透過率測定を実施した。放射光ビームラインがカバーする 400eV から 1000eV での計測結果から、すべてのエネルギー域で 50%以上の透過率が確保され、磁性体研究にとって重要な Fe, Co, Ni の L 吸収端では 80%程度の透過率が確保されることが明らかになった。

最後に、本件で技術の確立ができた真空封止型軟 X 線透過機構を実際に使用して、粗排気環境下における光学検出手法による吸収分光(XAS)計測の試験を実施した。SDD デテクタによる蛍光収量法により SiO₂ の酸素吸収端の XAS を計測した。試験測定から、真空封止環境下において、軟 X 線吸収スペクトルを光学検出手法により測定することが実証できた。測定チェンバを He で置換すれば、大気圧環境下でも軟 X 線減衰長を十分に長く保つことができるので、大気圧下での分光実験も可能である。また、磁場印可環境を組み合わせることにより、磁性体の XMCD 計測への応用も可能であると考えられる。

(2)磁気共鳴リフレクトメータの開発

本件の技術開発の一環として確立された真空封止型軟 X 線透過機構を活用して、光学検出手法による軟 X 線分光法を組み合わせることで、実用環境下(大気圧/低真空)における実用材料(関心領域表面から深いデバイス材料など)の計測が視野に入ることとなった。しかしながら、光学検出手法の1つである蛍光収量法による XAS/XMCD の計測は、分析時の定量性に不確かさが残る問題、感度

や効率に限界がある点など不利な点が多い。この点を回避するために、反射率計測分光を取り入れて、吸収分光と相補的な分光情報を活用する方法を検討することにした。

磁気共鳴反射法は、吸収端近傍において試料の反射率スペクトルおよびその入射角依存性を計測することにより、内殻準位と伝導帯の共鳴プロセスを反映した分光情報が得る手法であり、試料の伝導帯の磁気状態や電子状態によって決まる誘電関数を間接的に調べることができる。また、吸収スペクトルと反射スペクトルは、互いに独立でなく、クローマスキローニヒの関係で結ばれており、原理的には、反射スペクトルから吸収スペクトルを得ることができ、磁性体試料について円偏光反射率を調べることで XMCD を計測することができる。本研究開発では、このような軟 X 線反射実験が可能な実験システムを具体的なビームラインの光学系を前提とした現実的な検討を行った上で、そのビームライン末端に設置可能なプロトタイプ装置を設計するとともに、その製作に着手した。

はじめに、実際のビームライン光学系で反射実験セットアップを想定した具体的な光線追跡シミュレーションを詳細に行なった。ビームラインで実施可能な反射実験の精度限界を割り出すとともに、実際に実験装置を設計・製作する上で必要な測定配置精度やディメンジョンの最適化を実施した。シミュレーションには、ESRF のグループが開発して公開しているプログラム SHADOW を用いた。ビームラインのいくつかの光学設定（偏光・エネルギー・分解能）と入射角条件を可変して、真空封止メンブレンフレームでのビーム欠損、試料面での入射光の投影状態や入射角精度、反射光のビーム形状とディテクタ面での投影像、試料角度逸脱に対する角度補正精度やリフレクトメータに要求される制御精度など、具体的な検討を実施した。これらの検討により、広島大学放射光科学研究センターの既存の軟 X 線ビームラインにおいて、試料投影幅 10mm 以内、入射角度精度 0.2° 程度、ディテクタ投影幅 6mm 以内の条件で、小角の入射角 2.5° から広角の 45° までの範囲で、現実的な軟 X 線反射分光実験が可能になったことが明らかになった。

次に、光学シミュレーションの結果を踏まえ、具体的なリフレクトメータのプロトタイプを設計した。リフレクトメータは、アルミ製の低真空用チェンバ内に、汎用製品の回転ステージと並進ステージを組み合わせて構築して、鉛直面内で -2 反射スキャンが可能なシステムとした。入射光レベルに対する試料面のオフセット補正やロール角補正の機構も必要な精度で導入した。回転ステージに取り付ける試料保持機構、2 回転ステージに取り付けるディテクタ機構の設計をして、各構成要素の部品製作を行った。また、リフレクトメータを内包して各種実験を可能とする低真空チェンバについて、その仕様

策定と製作を行った。これら製作要素をアセンブリすることにより、軟 X 線リフレクトメータのプロトタイプ機が近日中に完成する予定である。試料保持機構にマグネット機構を導入することにより、反射 XMCD 計測にも対応可能な設計である。

(3) 薄膜磁気デバイス構造試料の作成と評価

本研究の到達目標として、開発した測定環境を用いて、オペランド計測を視野にいれながら、磁気デバイス等の実用材料の電子状態や磁気状態の計測に活用することを挙げた。本研究では、主に、TMR 素子として応用が期待できる h-BN 単原子層を構成要素とする磁気積層構造を作製して、その構造と磁気状態を明らかにする研究を行った。具体的には、Fe や Co の磁性層と h-BN 単原子層を積層させた表面積層構造の研究を行った。h-BN 層が TMR 構造の単原子絶縁バリア層として機能することが示されており、h-BN 層と磁性層の界面磁性に注目されていた。この表面構造に電極層と保護層を堆積させれば、省電力性能の高い磁気メモリ開発につながると期待され、このような構造のオペランド計測が最終目標になる。本研究では、表面構造の作製と磁気状態プローブ実験に留まったが、以下の知見が明らかにされた。

Ni (111) 表面に単層 h-BN をボラジンの熱分解法により作製した後、Fe を蒸着してポストアニールを行うと Fe 層が h-BN 層直下にインターカレーションされ、Fe 膜厚に依存して界面磁気状態が変化する様子が明らかになった。2ML の Fe 層が挿入されるときに高スピンの強磁性状態が実現され、TMR 効果に有利な状態が示唆された。また、h-BN/Ni (111) 上に、Fe または Co を積層させた場合については、基板層の Ni のスピンの対して、Fe または Co のスピンの反強磁性的に配列することが明らかになった。反強磁性の結合は磁性層が薄いときに強く、積層膜厚の増加により強磁性配列に変化していくことがわかった。これは、単原子絶縁バリア層として機能する h-BN 層を挟んだ磁性層間でスピン配列が制御できる現象であり、デバイス開発への指針を与える結果といえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Wataru Tadano, Masahiro Sawada, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi
“Magnetic interlayer coupling in Fe/h-BN/Ni(111) probed by soft X-ray magnetic circular dichroism”
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 220 (2017) 105-108.
DOI:10.1016/j.elspec.2016.12.002
査読あり

〔学会発表〕(計 7 件)

市川典万, 沢田正博, 大橋由佳, 石井憲希,

木村昭夫

「軟 X 線 磁気円二色性による
Co/h-BN/Ni(111)の界面における Co と Ni
の反強磁性結合の研究」

日本物理学会年次大会, 2018 年 3 月 22
日-25 日, 千葉県野田市

石井憲希, 澤田正博

「HiSOR-BL14 における大気圧/低真空下
の反射率実験システム構築の検討」

日本放射光学会年会 2018 年 1 月 8 日-10
日, 茨城県つくば市

市川典万, 石井憲希, 澤田正博, 木村昭夫

「軟 X 線 磁気円二色性による
Co/h-BN/Ni(111)の層間磁気結合の研究」

日本物理学会秋季大会, 2017 年 9 月 21
日-24 日, 岩手県盛岡市

Wataru Tadano, Masahiro Sawada,
Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi

“Magnetic interlayer coupling in
Fe/h-BN/Ni(111) structure probed by
means of soft X-ray magnetic circular
dichroism”

39th International Conference on
Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics,
2016 年 7 月 3 日-8 日, スイス連邦チュー
リッヒ

W. Tadano, M. Sawada, S. Matsuoka, H.
Namatame, M. Taniguchi

“Magnetic properties of Fe ultrathin
films intercalated under honeycomb
monatomic layers grown on Ni(111)”

International Conference on Electron
Spectroscopy and Structure, 2015 年 9
月 28 日-10 月 2 日, アメリカ合衆国ニュ
ーヨーク

多田野渉, 澤田正博, 松岡祥吾, 生天目博
文, 谷口雅樹

「八二カム構造単結晶にインターカレ
ートされた Fe 原子の磁性」

日本物理学会秋季大会, 2015 年 9 月 16
日-19 日, 大阪府大阪市

Masahiro Sawada, Wataru Tadano,
Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi

“Magnetic states at the interfaces
between graphene and iron ultrathin
layers”

International Conference on Advanced
Carbon Nano Structure, 2015 年 6 月 29
日-7 月 3 日, ロシア連邦サンクトペテル
ブルグ

[その他]

Masahiro Sawada

“Magnetic surface nanostructures
studied by soft X-ray magnetic circular
dichroism at HiSOR-BL14”

The 22nd Hiroshima International
Symposium on Synchrotron Radiation,
2018 年 3 月 8 日-9 日, 広島県東広島市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沢田 正博 (SAWADA, Masahiro)

広島大学・

放射光科学研究センター・准教授

研究者番号: 00335697

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

Nikolai Sokolov (SOKOLOV, Nikolai)

Ioffe Physical Technical Institute,
Russian Academy of Sciences

Sergey Suturin (SUTURIN, Sergey)

Ioffe Physical Technical Institute,
Russian Academy of Sciences

Andrey Kaveev (KAVEEV, Andrey)

Ioffe Physical Technical Institute,
Russian Academy of Sciences