

令和元年6月15日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14324

研究課題名(和文) 蛍光選別型軟X線深さ分解XAS法の開発とイオン伝導体/強磁性体界面の精密観察

研究課題名(英文) Development of depth-resolved soft X-ray absorption spectroscopy with fluorescence energy selection and observation of ionic conductor/ferromagnetic thin film interface

研究代表者

鈴木 真粧子(酒巻) (Suzuki-Sakamaki, Masako)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：90598880

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)：電界中で強磁性体の界面における化学・磁気状態を観察するために、申請者らは従来の電子収量型深さ分解X線吸収分光(XAS)法を応用し、電界の影響を受けない蛍光収量型深さ分解XAS測定システムの開発を行った。これまでに、nmレベルの深さ分解能で界面状態を観察することに成功した。さらに本研究では、注目する元素の蛍光をエネルギー選別して余分な元素由来のバックグラウンドを減らすことで、S/B比の大幅な向上を可能とする蛍光分光型深さ分解XAS測定システムへの高度化を行った。その結果、FeCo薄膜におけるFeとCoの蛍光分光型XASスペクトルを得ることに成功し、約100倍のS/B比向上を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多くの積層デバイスにおいて、演算や記憶などの機能を担っているのは界面であり、さらなる機能の向上を目指すには界面の精密な電子状態を調べる必要がある。界面を直接観察する手法は限られ、特に分光学的な分析法は我々が開発を行う深さ分解XAS法が唯一の手法である。さらに最近ではよりデバイスの動作状態に近い環境で界面観察をする手法が求められており、本研究で開発した蛍光分光型深さ分解XAS法を用いることで、電場や磁場がある環境でも高感度に界面の化学・磁気状態を観察することが可能となった。nmの深さ分解能で界面状態を直接観察するオペランド分析法として、多くの積層デバイスへの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：To observe the chemical/magnetic state of the ferromagnetic thin film interface under the electric field, we develop the fluorescence yield depth-resolved soft x-ray absorption spectroscopy that is based on the electron yield depth-resolved technique. Interface analysis with a nm-depth resolution has been realized. In this study, we develop the high signal-to-background (S/B) ratio depth-resolved soft XAS by fluorescence energy selection. We finally succeed obtaining the Fe and Co fluorescence selective XAS spectra of the FeCo thin film, and realize 100-times enhancement of the S/B ratio.

研究分野：X線分光、磁性薄膜

キーワード：X線吸収分光 深さ分解 磁性薄膜 イオン伝導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電界を用いた磁性の制御技術は、低消費電力型デバイスへの応用から近年ますます注目を集めている。筆者らはこれまでに、典型的な強誘電体である  $\text{BaTiO}_3$  と  $\text{Fe}$  薄膜のヘテロ接合を用いて、電界による磁気制御の可能性について検討してきた。 $\text{BaTiO}_3$  の分極反転に伴う  $\text{Fe}$  の磁性変化について詳細な観察を行った結果、界面に存在する数原子層程度の  $\text{Fe}$  酸化物層が  $\text{Fe}$  の電界効果に大きく影響していることがわかってきた。しかしこのような混成は界面一原子層でしか起こりえず、また  $\text{Fe}$  のような金属界面では、遮蔽効果によって電荷が浸み出される範囲が制限される。従って電界の影響は界面一原子層程度しか及ばず、効率的に磁気変調を与えることは難しい。そこで注目したのがイオン伝導体を用いた磁性制御である。これは、界面イオン伝導によって誘起された酸化還元反応を利用しており、界面一原子層だけでなく、より遠くまで反応が進行することで、効率的な磁気変調が期待できる。しかし比較的新しい分野であることから、イオン伝導や酸化還元反応、それに伴う磁気変調のプロセスのほとんどが理解されていない。これらのプロセスを理解するためには、電界中で直接界面の化学・磁気状態を観察する必要がある。

### 2. 研究の目的

電界中で強磁性体の界面における化学・磁気状態を観察するために、申請者らは従来の電子収量型深さ分解 X 線吸収分光(XAS)法を応用し、電界の影響を受けない蛍光収量型深さ分解 XAS 測定システムの開発を行ってきた。しかし注目する元素の表面側に厚い被膜層がある場合、被膜層からの余分なシグナルがバックグラウンドとして大きく寄与するため、スペクトル形状が歪んでしまい、せっかくの深さ分解能を生かすことができない。そこで本研究では、蛍光収量型深さ分解 XAS 検出システムを発展させ、注目する元素の蛍光をエネルギー選別して余分な元素由来のバックグラウンドを減らすことで S/B 比を大幅に向上させ、サブ nm の深さ分解能を実現することを目的とした。さらにこの手法を用いて、より精密に酸化物イオン伝導体/強磁性体界面の化学・磁気状態を観察することで、界面イオン伝導によってどのように酸化還元反応が進行し、それが磁気変調にどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることとした。

### 3. 研究の方法

蛍光収量型深さ分解 XAS 測定システムに収差補正型回折格子を組み込むことで、高分解能蛍光選別機能を付加した。約 10 eV の分解能で注目する元素の蛍光をエネルギー選別することで余分な元素由来のバックグラウンドを減少させ、S/B 比を大幅に向上させることによって、サブ nm の深さ分解能を達成する。さらに、開発した分析法を酸化物イオン伝導体である  $\text{GdO}_x$  と強磁性体  $\text{Co}$  の接合に適用し、界面に接する  $\text{Co}$  の XAS スペクトルから価数などの化学状態の深さ分布を精密に観察し、界面での酸素のやり取りに関して詳しく観察を行う。さらに X 線磁気円二色性(XMCD)解析によって、界面付近で  $\text{Co}$  の磁気状態がどのように分布しているか、また磁気状態と化学状態がどのように連動しているかを明らかにし、それらの電界依存性を調べる。

### 4. 研究成果

XAS 実験は KEK Photon Factory BL-16A において行った。試料として  $\text{BaTiO}_3$  (001)基板上に作製した  $\text{FeCo}$  薄膜( $\text{Fe}:\text{Co}=1:2$ , 厚さ 3 nm)を用い、 $\text{Fe}$  と  $\text{Co}$  それぞれのシグナルを検出することで蛍光分光型深さ分解 XAS 測定の妥当性を検証した。 $\text{Fe La}$  線と  $\text{Co La}$  線に由来する蛍光シグナルを図 1(a)に、それぞれの蛍光シグナルを取り込むことで得られる  $\text{Fe}$  および  $\text{Co L-edge}$  XAS スペクトルを図 1(b)に示す。 $\text{Fe}$  の蛍光では  $\text{Fe}$  のスペクトルが、 $\text{Co}$  の蛍光では  $\text{Co}$  のスペクトルが際立って見られ、蛍光分光型 XAS 測定を実証することができた。図 2(a)に  $\text{Co L-edge}$  XAS スペクトルの検出深度( $\lambda$ )依存性を示す。784 eV 付近に  $\text{BaTiO}_3$  基板の  $\text{Ba}$  に由来するピークが観測され、表面敏感になるに従って、その成分が小さくなる傾向が見られた。特に  $\lambda = 1.4\text{-}1.9$  nm ではこのピークがほとんど見られないことから、本手法が nm オーダーの検出深度を有することが確認できた。また図 2(b)に示すように、電子収量法と本手法の XAS スペクトルを比較したところ、約 100 倍の S/B 比向上が確認できた。一方  $\text{GdO}_x$ (5 nm)/ $\text{Co}$ (2 nm)薄膜に関しては、まずは蛍光収量型深さ分解 XAS 測定を適用することにした。薄膜の

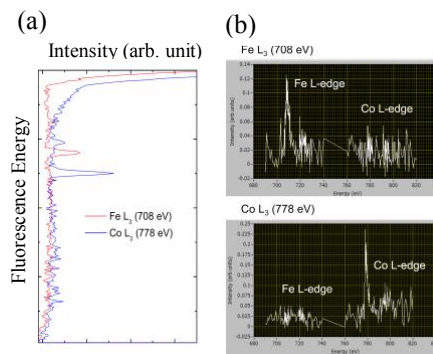


図 1: (a) Fe と Co の蛍光シグナルおよび (b) Fe と Co の蛍光分光 XAS スペクトル。

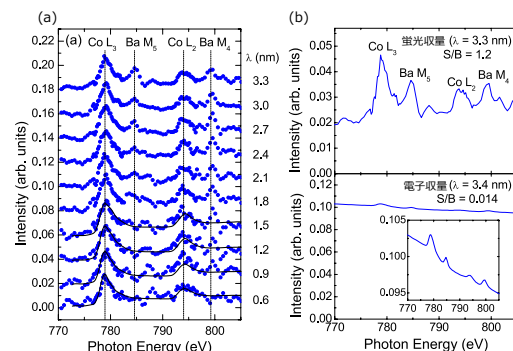


図 2: (a)  $\text{Co L-edge}$  XAS の検出深度依存性および (b) 蛍光収量法と電子収量法の比較。

上部と下部に Au 電極を作製し、その間に電界をかけた状態で界面状態を観察した。図 3 に界面層と内部層の Co L-edge XAS スペクトルを示す。負の電圧を与えた場合に界面で Co の酸化物成分が多く見られたことから、電界誘起の酸化還元反応を示唆する結果が得られた。さらに深さ分解 Co L-edge XMCD 解析を行ったところ、界面では磁化が消失しており、さらに負の電圧を与えた場合に、Co 内部層における軌道磁気モーメントの増加が見られた。酸化還元反応によって Co 内部層が何らかの構造変化を起こしたため、このような変化が生じたと考えている。

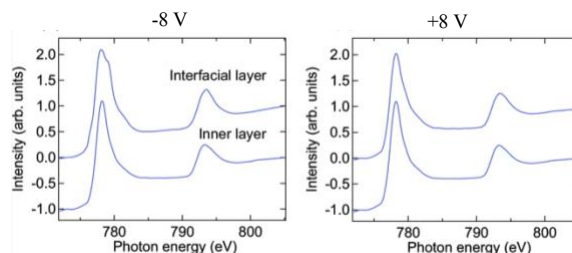


図 3: GdO<sub>x</sub>/Co 界面(Interface)層と内部(Inner)層の Co L-edge XAS。左図は負電圧をかけたもの。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① [M. Sakamaki](#) and K. Amemiya, Nanometer-resolution depth-resolved measurement of fluorescence-yield soft x-ray absorption spectroscopy for FeCo thin film, Review of Scientific Instruments, 査読有, 2017, 083901-1-4
- ② [M. Sakamaki](#) and K. Amemiya, Effect of interface NiO layer on magnetism in Fe/BaTiO<sub>3</sub> thin film, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 2018, 0902B9-1-4
- ③ [M. Sakamaki](#) and K. Amemiya, Observation of an electric field-induced interface redox reaction and magnetic modification in GdO<sub>x</sub>/Co thin film by means of depth-resolved X-ray absorption spectroscopy, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 2018, 20004-20008
- ④ [M. Suzuki-Sakamaki](#) and K. Amemiya, Development of high signal-to-background ratio depth-resolved soft X-ray absorption spectroscopy by fluorescence energy selection, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 2018, 120308-1-4

[学会発表] (計 9 件)

- ① [M. Sakamaki](#) and K. Amemiya, Depth profile of surface oxidation on FeCo thin film by depth resolved X-ray absorption spectroscopy, The 21st Interdisciplinary Surface Science Conference (ISSC-21), Manchester (UK), 2017
- ② K. Amemiya and [M. Sakamaki](#), Effect of Electric Field on Magnetism of Ni Thin Films via Antiferromagnetic NiO, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba International Congress Centre (Ibaraki・Tsukuba), 2017
- ③ [M. Sakamaki](#) and K. Amemiya, Observation of the electric-field effect in Fe/BaTiO<sub>3</sub> thin films with the interface oxide layers, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba International Congress Centre (Ibaraki・Tsukuba), 2017
- ④ [酒巻真粧子](#), 雨宮健太, 蛍光収量型深さ分解 XMCD 法による磁性薄膜研究, 東北大学金属材料研究所共同利用ワークショップ、東北大学金属材料研究所 (宮城・仙台), 2017
- ⑤ [酒巻真粧子](#), 雨宮健太, 蛍光収量型深さ分解 XAFS 法による外場中界面分析, 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ、茨城県立県民文化センター (茨城・水戸), 2018
- ⑥ 雨宮健太, [酒巻真粧子](#), NiO/Ni/Cu(001) における磁気異方性の制御, 第 73 回日本物理学会年次大会、東京理科大学野田キャンパス (千葉・野田), 2018
- ⑦ [酒巻真粧子](#), 雨宮健太, 蛍光収量型深さ分解 XAFS 法による磁場中界面分析, 第 73 回日本物理学会年次大会、東京理科大学野田キャンパス (千葉・野田), 2018
- ⑧ [M. Sakamaki](#) and K. Amemiya, Direct observation of electric-field effect on interface magnetic state of GdO<sub>x</sub>/Co thin films by fluorescence-yield depth-resolved soft x-ray absorption spectroscopy, The 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS 2018) (Krakow, Poland), 2018
- ⑨ [酒巻真粧子](#), 雨宮健太, 精密界面分析に向けた蛍光分光深さ分解 XAFS 法の開発, 第 21 回 XAFS 討論会、北海道大学 (北海道・札幌), 2018

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：雨宮 健太

ローマ字氏名：AMEMIYA, Kenta

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。