

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26630293

研究課題名(和文)電子顕微分光における磁気円二色性を用いた磁性ナノビットの境界厚み計測と超高密度化

研究課題名(英文) Measurement of electron magnetic circular dichroism signals from real materials toward magnetic boundary width measurement of bit patterned media

研究代表者

巽 一蔵 (Tatsumi, Kazuyoshi)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：00372532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：(走査)透過型電子顕微鏡に接続した電子エネルギー損失分光で得られる磁性信号を実材料で得ることを目的とした。厚さ50nm、大きさ100nm四方の、均一に極めて厚みが薄い広範な試料領域をこの計測は必要とするため、MgO基板上の強磁性薄膜においては、金属薄膜とMgOが強固に密着しており、粉碎/機械研磨/化学研磨では測定に耐える試料は準備できなかった。新規に導入されたイオンミリング装置により、より一般的な金属やセラミックスに関してTEM試料加工を行い、磁性信号が得られた。このことから、集束イオンビームと低加速イオンミリングを組合わせたMgO基板の薄片化による強磁性金属薄膜の試料加工が有望である。

研究成果の概要(英文)：We aimed to measure magnetic signals of electron energy loss spectroscopy from real materials. Our measurement scheme require constant sample thickness of 50 nm for 100 nm x 100 nm area; we tried to prepare the required dimensions of the ferromagnetic metal films grown on a MgO single crystal. Because MgO and the metal films bonded tightly, we could not prepare the sample with the sufficient dimensions for the magnetic signal measurement. We prepared TEM specimens of more general metals and ceramics by a new instrument of ion milling, showing significant magnetic signals. We suggest that a combination of focused ion beam technique and low accelerating voltage ion-milling could thin the MgO plane satisfactorily to measure the magnetic signals of the ferromagnetic metal films.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：強磁性薄膜 電子磁気円二色性 電子エネルギー損失分光 (走査)透過型電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

円偏向X線と同じ振動場を付与することでEELSの吸収端構造(ELNES)に現れる磁気円二色性(EMCD)は、透過電子顕微鏡(TEM)内分光においてX線吸収端構造の場合より高い空間分解能でのスピンモーメント分析が期待されている。これまでに申請者らは、以下の成果を得てきた:

1) 磁性単体金属での定量分析・超高压電子顕微鏡分光の優位性の実証 Microscopy (Letter), accepted, 2014, 63, 243-7, DOI: 10.1093/jmicro/dfu0022

2) ナノ多結晶鉄での統計的磁性シグナル取得 Nature Communications, accepted, 2014, 5, 3138 DOI: 10.1038/ncomms4138

多結晶鉄薄膜で網羅的に測定したEELSに含まれる磁性シグナルを定量的に統計抽出することに成功し、結晶方位によらないナノ領域の定量的スピンモーメント計測法を提案した。

これらの成果発表を通じ、微細加工研究グループからの分析の打診があり、世界最高の空間分解能での磁気モーメント可視化を試みる恰好の対象が見出された。

欧州の研究グループでEMCDが見出されたが、シグナル強度が低いため、応用研究は遅滞している。電子らせん波を用いて顕著なEMCD強度が報告されたが、再現性が疑問視されている。さらに、欧米には有効な超高压電顕は存在しない。超高压での計測の優位性を踏まえた本研究はこの点においてトップデータが期待できる。その理論面で、ウプサラ大の理論磁性分光のグループと密接な共同研究を申請者らは継続していた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者らのこれまでの成果を生かし、超高压透過電子顕微鏡(UHVTEM)に付随する電子線エネルギー損失分光(EELS)において実材料から磁気信号を計測することである。最終目標は、人工的にパターンニングした磁性ドット(ビットパターン)ドメディア(BPM)の磁気シグナルの世界最高の空間分解能でマッピングである。

高いナノ加工技術を有する微細加工研究グループと連携し、周期的磁気構造を繰り返し走査した多数スペクトルデータから、これに線形に含まれる磁気シグナル成分を統計抽出し、その強度を高空間分解能マッピングする。非弾性電子散乱実験の進展において、リーディンググループとなるとともに、波及効果として、BPMの記憶量の超高密度化など、分析知見に基づく強磁性デバイスの新たな開発が期待できる。

3. 研究の方法

BPMについて、望みの寸法にTEM試料として加工できるか、機械的・化学的方法を検討した。より一般的に、bccFeおよびNiFe₂O₄セラミックにおいてイオンミリングを用いた

TEM試料加工でEMCD信号が得られるか検討した。

4. 研究成果

(1) エピタキシャル強磁性薄膜で作られたBPMを最終的な分析対象としている。ナノサイズの磁性領域パターン(例えば80nm間隔で1ビットを配列)が加工され、そのさらなる微細化には、強磁性/非磁性遷移層の厚み計測が望まれている。基板は単結晶のMgOであり、EMCD計測には約100nm四方の領域で均一かつ極めて小さな厚み(~50nm)を保持したTEM用試料に加工する必要がある。機械的ないし化学的方法で基板の除去を試みたが、超高压電子顕微鏡に挿入して安定に観測できるものは作成ができなかった。

そこで、別途新規導入されたイオンミリング装置で酸化物や金属において、上記の寸法要求を満たし、EMCD信号を検出できる試料を作成できるか、まず検討した。

(2) bccFe箔でのEMCD計測用試料の作成を以下の手順で行った。

1. アニール処理 真空蒸着チャンバーで電気を流し赤褐色に加熱した状態で50分保持

2. ダイヤモンドカッターで細片化

3. 3mm単孔メッシュ(穴は0.4mm)に貼り付け、厚み10μmまでディンプリング。底面もCuメッシュ部分をディンプリング。

4. イオンミリング 4kV 1.5時間, 2.5kV 4時間, 穴が開いた後1kVで10分。いずれも液体窒素使用し、+/-10°の入射角, 90°のオフセット位置で+/-30°のロッキング。4及び1kVではイオンビーム径が比較的広がる設定を使用した。

5. イオンミリング終了後、速やかにTEM鏡体に挿入。

図1にEMCDを測定した箇所の試料像(1-a)およびEMCDシグナル測定時の回折図形(1-b)、0-KとFe-L_{2,3}領域のTEMモードで測定したEELS(1-c)を示す。この試料箇所では試料厚みはlow-lossスペクトルで0.27であり十分薄い。ここでは非弾性散乱の平均自由行程で約100nmである。しかし、表面酸化は免れておらず、図1-cのように0-K端が観測されている。Fe₂O₃のEELS参考データから原子数比Fe:Oは1:0.3ほどであった。

この箇所ではFe-L_{2,3}端スペクトルは生データ(図1-d)ではノイズに埋もれて不明瞭であるが、low-passフィルタを適用したスペクトル(図1-e)にはL₃, L₂ピーク強度の違いを確認できる。差スペクトル(図1-f)のcumulative sum(図1-g)から見積もられる軌道角運動量:スピン角運動量ML/MS比は0.1であった。XMCDの結果は0.04である。酸化物の影響や多重散乱の影響があるため、XMCDとの差は十分許容できる範囲である。bccFeでこれまで我々が電解研磨により作成した試料では、酸化膜が厚く、200kVでの測定ではEMCDを検出できていなかった。イオンミ

リング導入により試料作成プロセスを向上させたことで比較的妥当な EMCD 及び cumulative sum を得られたことは、イオンミリングで TEM 試料作成が可能で強磁性材料に広く EMCD 計測を適用できることを示唆している。

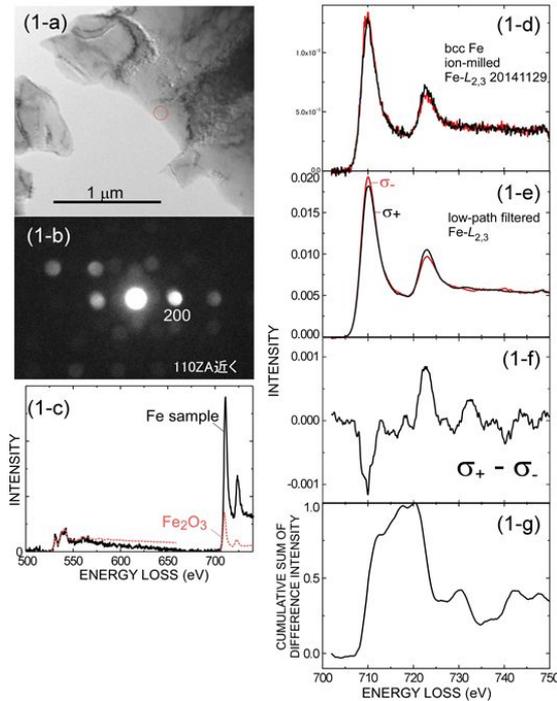


図 1. イオンミリングで作成した bcc Fe TEM 試料での EMCD 計測結果

(3) 軟磁性を示すスピネル構造の NiFe₂O₄ について、同じイオンミリング条件で作成した TEM 試料で EMCD 計測を試みた。図 2 に EELS を測定時の回折図形 (2-a)、試料の測定領域 (2-b) を示す。測定した試料領域のほぼ中心で厚みは 0.36 nm であった。回折図形には EELS 検出器絞りの位置を緑色の円で示している。G=400, x 軸を n00 系統反射列の方向として、(1.0, +/-0.4) の位置に検出器絞り中心を置いた。4 配位と 6 配位の 2 種の陽イオンサイトへの占有の仕方は、(Fe1)tet(Ni1Fe1)oct04 となっており、その磁気構造は tet/oct でスピンの反平行となるフェリ磁性である。従って、Ni は EMCD が得られると予想されるが、Fe は 2 種のサイトからのシグナルが同量であれば、エネルギー分解能が低いと EMCD は観測が困難と予想される。

まず Ni-L_{2,3} のみの測定を行った。15 秒 x 40 回の強度積算を積算スクリプトを用いて行った。図 2-c にバックグラウンドを引いていないスペクトルの比較している。二つのスペクトルの強度の絶対値は sigma- のほうが倍ほど大きかった。この原因はよくわかっていないが、低次の晶帯に近い側で強度が大きかった。852 eV 付近の小さな凸は Fe-L1 である。

Fe-L1 より低エネルギー側の領域で power law でフィッティングしてバックグラウンド

を引いたスペクトルを図 2-d に示す。Fe-L1 のエネルギー領域は省いている。bccFe の場合に比べ大きなスペクトル変化が見られる。差のスペクトルの cumulative sum より、ML/MS は 0.23 であった XMCD では 0.135, 0.17 の報告があり、また Wang らのサイト選択的 EMCD では 0.24 と報告されており、矛盾のない結果と言える。

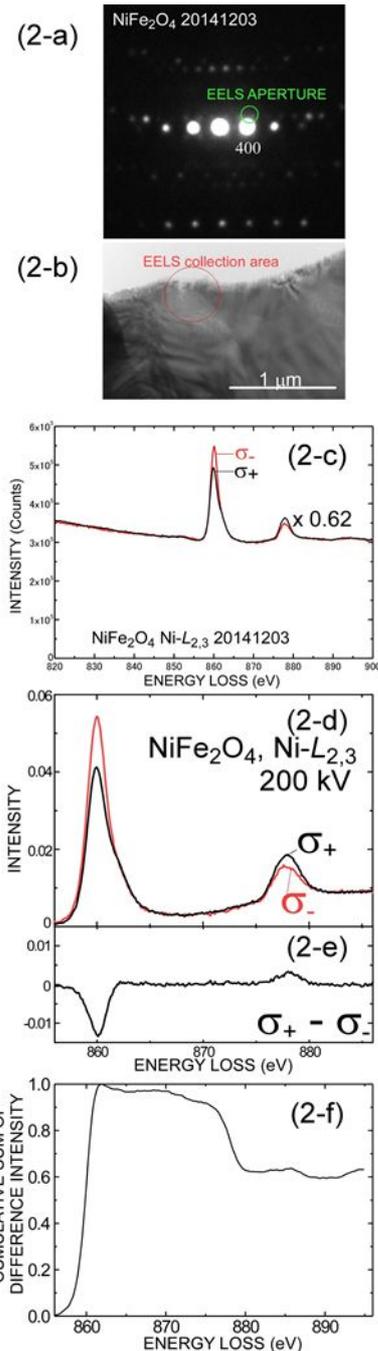


図 2. NiFe₂O₄ の実験結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

武藤俊介, 巽一蔵, Jan Ruzs, "電子磁気円二色性によるナノ領域磁気モーメン

トの測定”,日本結晶学会誌,査読無、56, 2014, 387-392.
http://www.crsj.jp/digitalBook/CrSJ-56-06/_SWF_Window.html

Shunsuke Muto, Jan Rusz, Kazuyoshi Tatsumi, Roman Adam, Shigeo Arai, Vancho Kocevski, Peter M. Oppeneer, Daniel E. Bürgler and Claus M. Schneider, Qualitative characterization of magnetic materials based on electron magnetic circular dichroism with nanometric resolution using the JEM-1000K RS ultra-high voltage STEM, JEOL News, 査読無、49, 2014 21-28

<https://m.jeol.co.jp/publication/en/latest/abstract/#ch3>

武藤 俊介, Jan Rusz, 巽 一蔵, Roman Adam, Shigeo Arai, Vancho Kocevski, Peter M. Oppeneer, Daniel E. Bürgler and Claus M. Schneider, 電子磁気円二色性に基づく磁性材料の定量分析 - 超高压走査透過型電子顕微鏡 JEM-1000K RS によるナノ分解能測定へ, 日本電子 news, 査読無、46, 2014, 9-16

<https://m.jeol.co.jp/publication/ja/latest/abstract/#s2>

〔学会発表〕(計9件)

巽 一蔵, 武藤俊介, Jan Rusz, 超高压電子顕微鏡-EELSでの電子磁気円二色性, 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会, 2014年05月12日, 幕張メッセ国際会議場

工藤友弘, 巽一蔵, 武藤俊介, Klaus Leifer, 磁気異方性を考慮した電子磁気円二色性信号の取得, 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会, 2014年05月12日, 幕張メッセ国際会議場

Kazuyoshi TATSUMI, Daiki SAISHO, Tomohiro KUDO, Shunsuke MUTO, Jan RUSZ, Theoretical and experimental investigation on optimal measurement conditions for electron magnetic circular dichroic signals, AMTC4 (The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations), 2014年05月08日~2014年05月09日, アクトシティ浜松

Kazuyoshi TATSUMI, Tomohiro KUDO, Shunsuke MUTO, Jan RUSZ, Quantitative electron magnetic circular dichroic signals acquired by 1000 kV (S)TEM-EELS, 18th International Microscopy Congress, 2014年09月10日, プラハコンgresセンター

Tomohiro Kudo, Kazuyoshi Tatsumi, Klaus Leifer and Shunsuke Muto, Orientational dependence of EMCD signals of hcp Co with strong

magnetocrystalline anisotropy, 18th International Microscopy Congress, 2014年09月10日, プラハコンgresセンター

Tomohiro Kudo, Kazuyoshi Tatsumi, Klaus Leifer and Shunsuke Muto, Electron magnetic circular dichroism signal acquisition utilizing strong magnetocrystalline anisotropy, AMTC4 (The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations), 2014年05月08日~2014年05月09日, アクトシティ浜松

巽 一蔵, 武藤俊介, Jan Rusz, EELSにおける磁気円二色性シグナル強度の向上, 日本金属学会 2015年春期大会, 2015年03月19日, 東京大学駒場キャンパス

巽 一蔵, 武藤俊介, Jan Rusz, 超高压電子顕微鏡-EELSでの電子磁気円二色性, 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会(招待講演), 2015年05月14日, 国立京都国際会館

工藤 友弘, 巽 一蔵, 武藤俊介, ウプサラ大学 Jan Rusz, Klaus Leifer, 電子磁気円二色性信号強度の相対定量評価による Co の結晶磁気異方性観測, 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会, 2015年05月15日, 国立京都国際会館

〔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:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

巽 一蔵 (TATSUMI, Kazuyoshi)

研究者番号: 00372532

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

武藤 俊介 (MUTO, Shunsuke)

研究者番号： 20209985

(4)研究協力者

Jan Ruzs (RUSZ, Jan)

Peter Oppeneer (OPPENEER, Peter)