

建設・改造ビームラインを使って — 新BL-16A特集 —

新 BL-16A を利用した ZnO ベース希薄磁性半導体の XMCD 測定

東京大学大学院新領域創成科学研究科 片岡 隆史
 東京大学大学院理学系研究科 藤森 淳

1. はじめに

磁性体に X 線を照射したとき、その吸収強度が円偏光の回転方向により異なる性質を X 線磁気円二色性 (XMCD) という [1]。近年、放射光光源の発展に伴い、より高感度の XMCD 実験が可能になっている。特に軟 X 線を用いた XMCD 実験は、磁性体において磁性を担う電子状態についての情報を元素選択的に得ることのできる有効な方法であり、スピントロニクス材料をはじめとする新規機能性磁性材料の開発・物性解明などにおいて利用されている。近年は、ナノ磁性体、有機金属錯体、希薄磁性半導体 (diluted magnetic semiconductor: DMS) などの希薄磁性材料の XMCD 研究も盛んに行われているが、磁性イオンの希薄さ故に、それらの明瞭な XMCD スペクトルの観測は困難なことが多かった。

PF では、2007 年夏より始まった新 BL-16A 軟 X 線分光ビームラインの建設が完了し、2008 年 10 月からはユーザー利用実験も開始された。新 BL-16A のアンジュレータとビームライン光学系の高性能性 (高輝度・高偏極度) を生かせば、従来検出が困難、あるいは不可能だった微小な二色性の検出が可能になると期待される。このことは、新 BL-16A における XMCD 実験により、従来、明瞭な XMCD スペクトルの観測が容易でなかった DMS などの希薄磁性材料の物性研究が飛躍的に進歩することを意味する。我々は、新 BL-16A ビームラインを使って、ZnO に Mn 原子を希薄にドーピングした DMS (ZnO:Mn) において明瞭な Mn 2*p*-3*d* XMCD シグナルを観測した。本稿では、この結果と得られた Mn の局所電子状態に関する知見について報告をする。

2. ZnO ベース希薄磁性半導体の XMCD 研究

DMS は半導体に少量の磁性イオンを添加して得られる磁性体であり、スピントロニクス材料として期待されている [2,3]。DMS は半導体と磁性体との双方の機能を備えた特異な磁氣的・電氣的性質を示すため、不揮発性メモリや光アイソレータなどへの応用が期待されているが、実用化のためには DMS が室温以上の高温で強磁性を示すことが必須である。第一原理計算 [4] や Zener の *p*-*d* 交換相互作用モデルを用いた理論計算 [5] によれば「*p* 型 ZnO:Mn は室温強磁性を示す」という予測が得られており、実際に ZnO:Mn 薄膜において、室温を越えた強磁性現象が観測されている [6]。強磁性の起源としては、Zn サイトを置換した Mn 3*d* と O 2*p* 軌道が *p*-*d* 混成を起こし、その結果、ホ

ールを介して Mn 3*d* スピンが揃うという *p*-*d* 交換相互作用モデル [5,7] と、Zn サイトを置換した Mn 3*d* 同士が二重交換相互作用を引き起こすという *d*-*d* 交換相互作用モデル [4] が提唱されている。これらのモデルは物質中の伝導キャリアが強磁性を担うことから、ZnO:Mn がスピントロニクス材料として有用であることを示唆している。しかしこのモデル以外に、室温強磁性は Zn サイトを置換した Mn²⁺ 由来ではなく、MnO₂(Mn⁴⁺) や Mn₂O₃(Mn³⁺) などの強磁性を示す析出不純物によるものであるという報告もある [8]。このように、ZnO:Mn の室温強磁性の起源は解明されておらず、強磁性に関連した電子状態、電子的相互作用の解明が望まれる。そこで我々は XMCD により、元素選択的に Mn イオンの電子状態を調べ、ZnO:Mn において磁氣的に活性な Mn イオンの価数、3*d* 電子配置などについての知見を得た。さらに、得られた XMCD に対して磁気総和側 [9] を適用することで、スピン磁気モーメント (M_{spin}) と軌道磁気モーメント (M_{orb}) をそれぞれ評価し、*p*-*d* 混成による Mn 3*d*-O 2*p* 間の電荷移動が大きいことを見出した。

実験に用いた ZnO:Mn 薄膜 (Zn 原子数に対し 2 % 程度の Mn が存在) は、ZnO:Mn で初めて室温強磁性を報告した Royal Institute of Technology の K. V. Rao グループより提供された [6]。同試料 (膜厚 ~400 nm) は Si 基板上に RF/DC スパッタリング法により作製した。また、薄膜作製時に窒素ガス ($P_{\text{N}_2} = 1.5 \times 10^{-5}$ mbar) を導入した。これは N 不純物を薄膜中に導入し、ホールキャリアを生成するのが狙いである。XMCD シグナルは、APPLE-II 型アンジュレータから得られる左/右円偏光を用いて測定した軟 X 線吸収分光 (XAS) スペクトルの差分をとることで得られた。XAS/XMCD 測定は、 $H = 5$ T の外部磁場を薄膜表面に対し垂直に印加しながら行った。

Fig. 1 はこのように測定した ZnO:Mn の Mn *L*-edge XAS (a) と XMCD (b) の結果である。 $h\nu = 640$ eV, 653 eV 付近の構造は、それぞれ、Mn 2*p* 軌道のスピン・軌道分裂による全角運動量 $j = 3/2, 1/2$ の内部準位から Mn 3*d* 軌道への電子遷移に対応する。XAS, XMCD スペクトルは多重項構造を示すが、これは配位子場中における Mn 3*d* 電子が局在していることを示す [10]。つまり ZnO:Mn において、Mn はイオンの状態にあることを示す。Fig. 1(c) は得られた XMCD スペクトルとクラスターモデル [10] による理論計算結果の比較である。これより、ZnO:Mn における多くの Mn イオンは 2 価 (d^5) で、酸素により四面体 (T_d) 配位されていることがわかる。この結果は、Mn イオンが Zn サ

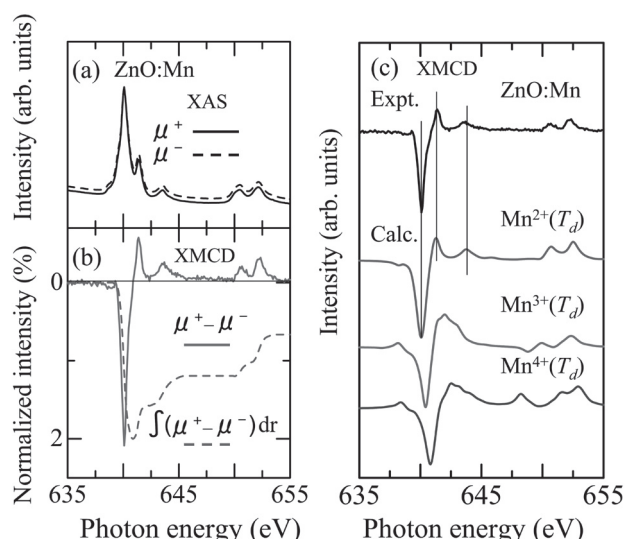


Figure 1

Mn *L*-edge XAS spectra of ZnO:Mn at room temperature recorded using circularly polarized x-rays (a) and their difference spectrum, i.e., XMCD spectrum, and its integration (b). Here, μ^+ and μ^- refer to XAS spectra for photon helicity parallel and antiparallel to the Mn *3d* spin, respectively. (c) Comparison of the experimental XMCD spectrum at $H = 5$ T with theoretical one calculated using the cluster model of T_d symmetry.

イトを置換することを意味し、ZnO:Mnの強磁性は、強磁性を示す $\text{MnO}_2(\text{Mn}^{4+})$ や $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{3+})$ などの析出不純物によるものではないことを支持する。また、今回得られたXMCDスペクトルに対し、磁気総和則[9]を適用することにより、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの比($M_{\text{orb}}/M_{\text{spin}}$)が ~ 0.15 - 0.20 であることが明らかになった。この結果はMnの多くが d^5 の電子配置を有することを考慮にいと非常に大きな値であり[11]、 p - d 混成を通じたMn *3d*-O *2p*間の電荷移動が大きいことを示唆している[12]。このようにアンジュレータとビームライン光学系の高性能性(高輝度・高偏極度)を生かすことにより得られる明瞭なXMCDスペクトルから、電子構造に関する多くの有益な情報が得られることがわかった。

3. おわりに

新BL-16A軟X線分光ビームラインを用いた、DMSのXMCD研究について紹介させていただいた。アンジュレータ、光学系の高性能化により、希薄磁性体であるDMSにおいても明瞭なXMCDシグナルが可能となっている。このことにより、DMS中の磁性原子の局所電子構造(価数、配位状態)、軌道間の相互作用(p - d 混成)が明らかになる。これらの情報は、新規機能性磁性材料の基礎的理解や、それらの開発の上で有益な設計指針を提供するものと期待される。今後、新BL-16A軟X線分光ビームラインにおいては、XMCD測定によるナノ磁性体、強相関電子系物質および磁気的無秩序物質の研究、時間分解XMCDによる表面磁性ダイナミクスの研究などが行われると聞いている。材料科学分野において、新BL-16Aにおける電子状態研究の重要性は今後ますます高まっていくと考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり新BL-16A軟X線分光ビームラインの建設にご尽力いただいたKEK-PFの雨宮健太先生、山本樹先生をはじめ、PFスタッフの皆様へ感謝いたします。XMCD実験にご協力いただいたKEK-PFの小出常晴先生、朝倉大輔氏、純良試料の提供をしていただいたRoyal Institute of TechnologyのK. V. Rao先生に感謝いたします。なお、XMCD実験は課題番号2008G010の下で行いました。

本研究は科研費特定領域「スピン流の創出と制御」(19048012)、量子ビーム基盤技術開発プログラム「軟X線の高速偏光制御による機能性材料の探究と創製」、文部科学省グローバルCOEプログラム「未来を拓く物理科学結集教育研究拠点」の支援の下に行われました。

参考文献

- [1] B. T. Thole, G. van der Laan, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2086 (1985).
- [2] H. Ohno, *Science* **14**, 951 (1998).
- [3] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [4] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L334 (2001).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [6] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio, G. B. Johansson and G. A. Gehring, *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003).
- [7] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **70**, 052408 (2004).
- [8] M. A. García, M. L. Ruiz-González, A. Quesada, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández, S. J. Khatib, A. Wennberg, A. C. Caballero, M. S. Martín-González, M. Villegas, F. Briones, J. M. González-Calbet and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217206 (2005).
- [9] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [10] A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).
- [11] J.-Y. Kim, T. Y. Koo and J.-H. Park *Phys. Rev. Lett.* **96** 047205 (2006).
- [12] T. Koide, H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, T. Sekine, T. Saitoh, A. Fujimori, H. Fukutani, M. Takano, and Y. Takeda, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246404 (2001).

アンジュレーター光による dispersive NEXAFS 法の高度化

慶應大学大学院理工学研究科 小宇佐友香, 近藤 寛

1. はじめに

現在, 私たちのグループは波長分散光を用いて NEXAFS スペクトルを高速で測定する dispersive NEXAFS 法の高度化とその応用に取り組んでいる。この高度化には BL-16A の高輝度アンジュレーター光が必要不可欠なものになっている。今回はこの dispersive NEXAFS 法の高度化, さらにこの手法を用いた最近の実験について述べたいと思う。

2. dispersive NEXAFS 法の高度化

dispersive NEXAFS 法 [1] は Auger 電子収量の NEXAFS スペクトルを高速で測定できる手法である。この手法では通常の NEXAFS 測定のように単色光を掃引してスペクトルを得るのではなく, ある幅の波長分散 X 線を照射して, 出てくる Auger 電子を位置敏感な検出器で一度に測定することによってスペクトルの取得時間を短縮している。

従来, この手法を行ってきた BL-7A は, 偏向電磁石ビームラインとしては世界でもトップクラスの大フラックスビームを供給するビームラインであるが, それでも S/N との兼ね合いで, 定量的な解析が可能なスペクトルを取得するには最速でも数秒程度の積算が必要であった。しかし BL-16A では, アンジュレーター光の利用によってビデオレート (33 ms で 1 スペクトル) で測定が可能となった。これは, アンジュレーター光におけるフラックスの増加とビーム径の縮小による効率の良い放出電子の取り込みと共に, 電子エネルギー分析器の MCP 蛍光スクリーン電子像のライン積分値をリアルタイムで記録する高速測定システムによるものである。

そもそもこの dispersive NEXAFS 法を使った実験は, 先に述べたように BL-7A で行われており, そのときは最速で 1 スペクトル当たり数秒程度, 典型的には 10 秒から 30 秒程度のデータ取得時間を要していたが, これは MaxLAB などの第三世代放射光施設のアンジュレーター光を用いた高速 XPS 測定とほぼ同じ時間であった。従って, BL-16A におけるアンジュレーター光を用いて dispersive NEXAFS 法を行えば, さらに高速での測定ができるようになり, これまでは難しかった高温での反応追跡, あるいは表面での滞在時間が比較的長い中間体の検出が直接表面をモニターしながら可能になるだろうという狙いがあった。

3. dispersive NEXAFS 法を用いた Pt(111) 上の CO 酸化反応の研究

実際に行った実験は良く知られている系として Pt(111) 上の CO 酸化反応をとりあげた。この実験は初めに原子状酸素を Pt 表面に吸着させ, CO を流すことによって減少し

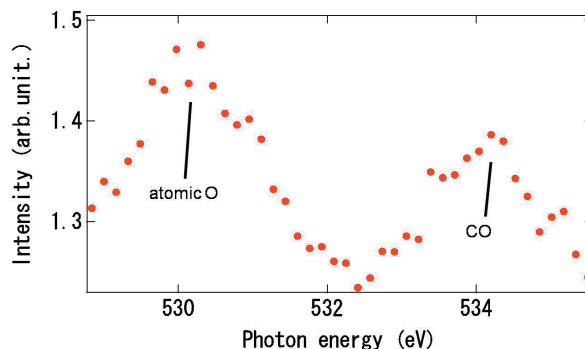


Figure 1 O-K NEXAFS spectra obtained by 33 ms accumulation.

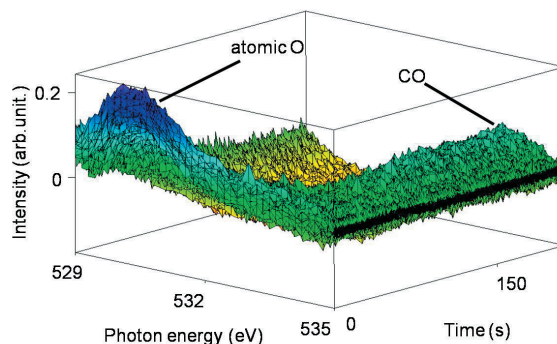


Figure 2 O-K NEXAFS spectra measured by the dispersive mode during the titration of an O overlayer with CO on Pt(111) ($T = 400 \text{ K}$, $P_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$).

ていく原子状酸素と吸着してくる CO をモニターする。この系についての実験は以前に BL-7A でも行われており, その時はスペクトルを得る測定時間の関係から室温以下での反応追跡が中心になっていた [2]。今回, BL-16A を使った実験では数十ミリ秒で 1 スペクトルの測定が行えることから 500 K 程度までの反応追跡が可能となった。Fig. 1 に 33 ms で得た NEXAFS スペクトル, Fig. 2 に反応温度 400 K で測定した NEXAFS の時間変化の結果を示す。この結果から Fig. 3 で示すような原子状酸素と CO の表面被覆率を見積もることができ, この原子状酸素の被覆率変化から反応速度を得た。このような測定を 300-500 K まで 50 K ごとに行った結果, 今回の実験では低被覆率での活性化エネルギーが 1 eV であるということが求められた。これは, この温度領域において, 表面分光によるキネティクス直接観測によって得られた初めての値であると考えているが, 第一原理計算によって得られた希薄極限の活性化エネルギー [3] と良い一致を示している。これまで, この系に対しては, 分子線を用いて生成物の分圧測定を行うことによっても活性化エネルギーが求められてきたが, 論文によ

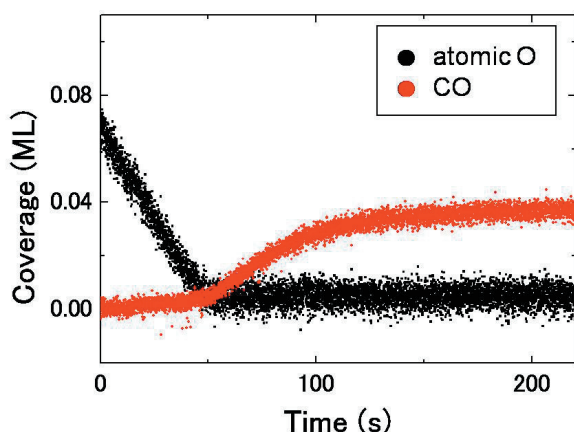


Figure 3 Time evolution of the coverages of O and CO observed by dispersive NEXAFS spectroscopy at T = 400 K.

って大きなばらつきがある。このことは表面の吸着状態が異なるためと考えられるが、今回のように表面を直接観測しながら反応を解析することは、表面状態をきちんと把握できるという点で優れている。

4. 実験でのあれこれ

このように表面分光法を用いて高速で反応解析を行えるということが確認できたが、このような結果を得るまでには、実験につきものの山やら谷やらが存在した。まず、BL-16Aの実験ではアナライザーでの検出の関係から、波長分散光の分散方向を縦から横に変えてサンプルに照射する必要がある。そのため分散回転ミラーを測定チャンバーに取り付けて用いているが、このミラーの調整がなかなか技術を要してとても難しい。毎回この調節にはビームライン担当者の雨宮先生にお世話になっている。

次にこの系では測定範囲 (O-K edge) を決定するために、あらかじめ $\text{CO}\pi^*$ への遷移ピークが強く検出される CO ピークから探すが、ここにも問題が存在した。Pt 表面に CO を飽和吸着させてピーク探しを開始したが、いくら探してもピークが存在するであろうエネルギー範囲にピークは見つからず、XPS を測定したところ CO のピークが消えていた。もしや、ということでもう一度 CO を吸着させて XPS を測定し、吸着を確認してから光を照射したまま数分間放置して再度 XPS 測定したところ、ピークが明らかに減っていた。そして、存在していなかったはずの原子状炭素のピークが現れていた。さすがアンジュレーター光である。CO が解離していた。CO が解離してしまうのはさすがに実験にならないので、泣く泣くアンジュレーターのレゾナンス条件からずらし、強度を 1 割程度まで落として dispersive NEXAFS の測定を行うこととなった。それでも 33 ms での測定結果は得られたので、やはりその強度は強かった。

また、33 ms で 1 スペクトルというのは高速測定という点では良いことだが、得られるデータは膨大な量になる。例えばちょっと 5 分測定してみると、得られるスペクトルは約 1 万スペクトルになる。実際に実験で得た生データは

清浄表面に対するデータで割って規格化しないとどのようなデータが得られたのかよくわからない。この 1 万枚のスペクトルのデータ処理には、通常の PC で 3 時間ほどかかってしまう。このように高速で測定できる実験ではすぐに次の測定に進めてしまえるところが嬉しいやら悲しいやらというところで、次の実験に進む前に測定したデータの確認作業が追いつかなくてはならないので、効率的なデータ処理を行うことが必要となってくる。

ここまでは実験を行う上での苦勞を少し紹介したが、BL-16A を使用させてもらって良い点は多々あった。もちろんアンジュレーター光の性能もそうだが、他にもアンジュレーターのパラメーター変更が簡単であったということ、またブランチの切り替えが行えるので、ベーク中など光を使わない時はもう一方のグループに使用してもらうことができるので貴重なビームタイムをお互い無駄にしないで済むという点がある。

5. おわりに

BL-16A を使って高度化された dispersive NEXAFS 法の現状を紹介した。BL-16A を使用していく上での今後の展望として、今回の実験で用いた系では CO が解離してしまったため強度を落として実験を行ったが、そのようなことが起こらない系でもっと強い強度で測定が行えて、更に、S/N 比が良いデータが得られるはずである。また、分散光を照射するときのエネルギー幅は現在の出射スリットの最大開口幅で制限を受けているが、シャットダウン中にこれを大幅に広げてもらったので、プレエッジ・ポストエッジを含めた広いエネルギー領域の測定が可能になる。さらに、偏光スイッチングが可能となれば、反応中の表面種の偏光依存性を測定できるようになるので、中間体を含めた反応種の配向情報が得られるのではないかと期待している。

謝辞

この実験は BL-16A ビームライン担当者の雨宮健太先生と共同で行いました。この実験に必要な分散回転ミラーの作成、ビームの最適化、高速測定システムの作成を初め実験のあらゆる面でお世話になりました。また、研究室の阿部仁博士と学生の皆さんにも実験を手伝っていただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 太田俊明, 雨宮健太, 近藤寛: 放射光 **16** 巻 1 号 34 (2003).
- [2] I. Nakai, H. Kondoh, K. Amemiya, M. Nagasaka, A. Nambu, T. Shimada and T. Ohta: *J. Chem. Phys.* **121**, 5035 (2004).
- [3] A. Alavi et al, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3650 (1998).

三次元 nano-ESCA の開発

堀場弘司^{1,3}, 中村友紀¹, 豊田智史¹, 組頭広志^{1,3}, 尾嶋正治^{1,3}

¹東大院工, ²JST-CREST, ³東大放射光機構

1. はじめに —三次元 nano-ESCA とは—

近年のナノテクノロジーの進歩により、ナノレベルでの空間分布情報を得る分析手法への要請が益々高まっています。特に光電子分光法は、物質の化学結合状態・電子状態を直接的に調べることの出来る強力な手法ですので、これに三次元的な空間分布情報を得る手段を付加できれば、非常に優れた分析手法となります。

これまでに、光電子分光法を用いて、物質の二次元的な化学結合状態・電子状態の空間分布を調べる手法として、走査型光電子顕微鏡 [1, 2] があります。これは、励起光をフレネルゾーンプレート (FZP) で集光して試料に照射し、試料上を走査することによって (実際には試料を走査することが多いですが) 試料表面二次元面内の電子状態をマッピングします。しかし、これだけでは試料の深さ方向分布を見ることは出来ません。

そこで、試料の深さ方向分布を同時に得るために、光電子スペクトルの放出角度依存性を測定します。光電子スペクトルは放出角度により表面敏感性が変わりますので、脱出深さの異なるたくさんのスペクトルを取得することにより、深さ方向分布を得ることが出来ます。しかしながら、試料の角度を走査することは、面内の位置を保証できなくなってしまいますので不可です。そのために、光電子放出角度依存性は、光電子アナライザの方で一括取得する必要があります。

このように、ナノビームの走査による面内分布の測定と、広角度の光電子放出角度依存性を同時に測定することにより、物質の三次元的な化学結合状態・電子状態の空間分布を直接観察しようというのが、この三次元 nano-ESCA のコンセプトです。目標値としては、空間分解能 50 nm 以下、光電子放出角度依存性は 60° の一括取得を目指しています。

今回我々は、PF の新しいビームライン BL-16A の高輝度軟 X 線を利用して、この三次元 nano-ESCA の開発を行いました。包括的な装置の内容については、今後他の論文や記事でご紹介する機会があると思います。本記事では限られた紙面の中で、普通の論文には書かれないような、細かい・されど重要な、設計指針や実験遂行上のノウハウを書き記しておきたいと思います。

2. 光学系の設計 —どこが困難か—

前述した三次元 nano-ESCA の設計思想を一言で言うと、「走査型光電子顕微鏡に角度分解アナライザを組み合わせる」ということになります。口で言うと非常に簡単に聞こえるのですが、当然既存の走査型光電子顕微鏡に角度分解アナライザを取り付ければ完成する、というものではありません。本装置の光学系設計で一番頭を悩ませたのは、空

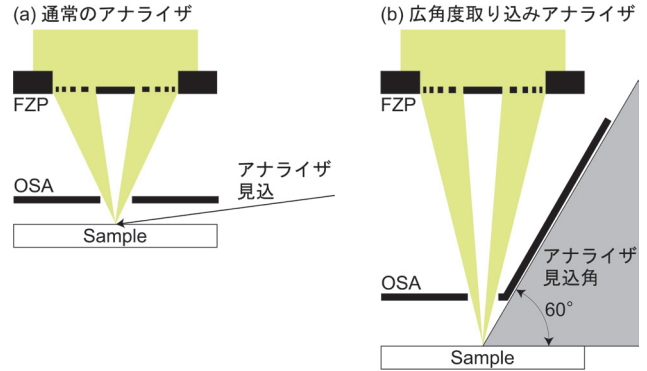


Figure 1 Schematic illustrations of optics in case of (a) conventional scanning photoelectron microscope and (b) three-dimensional (3D) nano-ESCA.

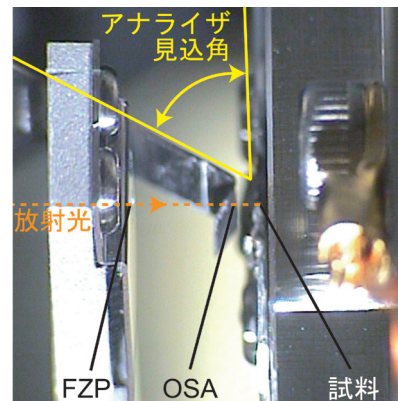


Figure 2 Photograph of optics in the vacuum chamber of 3D nano-ESCA.

間的な制約であり、これを Fig. 1 の模式図を用いて説明したいと思います。FZP での集光を行うためには、試料の前面に FZP とアパーチャー (OSA) を設置する必要があります。透過型の X 線顕微鏡であれば、検出器は試料の後方に置けば良いので、前方にはスペースが必要なく、ぎりぎりまで光学系を近づけることが出来ます。この FZP と試料の距離が近いほど、集光サイズを小さくすることが容易になります。一方で光電子を検出するためには、試料前方から光電子が通過してくるスペースが必要となり、その分試料と OSA の間には隙間が必要となります。

さて、ここで 60° の取り込み角度を実現しようとする、試料表面を望む 60° の範囲で一切の障害物がないことが前提になります。こうなると、OSA のみならず、FZP と見込角空間の干渉さえ問題になってきます。また、OSA の内側に光が当たって放出される光電子がアナライザに入ってしまうという影響も考えられます。そこで FZP は基板の端ぎりぎりに作製してもらい、OSA は山型に折った短冊の頂点にピンホールを開けるという加工をしてもらいました。それでも、FZP- 試料間の距離は、5 mm が精一杯と

いうところです。実際の装置内での配置は、Fig. 2の写真のようになっています。

このような制約の中で、長い焦点距離と小さな集光サイズを両立するには、FZPのパラメータもかなり極限的なものが求められます。一般にはFZPの焦点距離は直径(2r)と最外殻ゾーン幅(Δr)の積で決まり、集光サイズは後述しますが、最も効いてくるのはΔrの値です。(ただし、2rが非常に大きくなってくると、集光サイズに影響してきます。)今回我々の装置では、Δr = 35 nm, 2r = 200 μmのFZPを採用しました。近年このようなナノパターンも作製技術が進み、市販品でもかなり高性能のFZPが入手出来るようになっていますが、今回のような厳しいパラメータになると、まだまだ非常に高額なものです。このFZPで、光のエネルギー800 eVにおいて焦点距離が4.5 mmとなります。焦点距離は光のエネルギーに比例しますので、これ以下のエネルギーでは、焦点距離が短すぎて配置的に使用できません。

ゾーンプレートにおける集光サイズは、次の式で表されます [3]。

$$\delta_m = \sqrt{\left(\frac{1.22 \times \Delta r}{m}\right)^2 + \left(\sigma \frac{q}{p}\right)^2 + \left(2r \frac{\Delta E}{E}\right)^2} \dots (1)$$

(mはゾーンプレートの回折次数)

第一の項は、ゾーンプレートの開口比、第三の項は色収差の項になり、それぞれΔrと2rが関係しています。我々のFZPの場合、第一の項は43 nm、第三の項はエネルギー分解能(E/ΔE)10,000において20 nmとなります。従って、第二の項を15 nm以下にすれば、理論集光サイズ50 nmが達成されます。

第二の項は、FZP-試料間の距離(q)は、FZPの焦点距離で決まっていますので、光源サイズ(σ)と光源からFZPまでの距離(p)で決まる値になります。つまり、光源サイズが小さく、光源からFZPまでの距離が遠ければ、それだけ集光サイズを小さくすることが可能になります。ただし、光源-FZP間の距離はむやみに延ばせばいいというものではなく、光源からの距離が遠くなるほど、光は発散していきますので、FZPを通過する光量がどんどん減ってしまいます。

極限の空間分解能を目指すのであれば、発散角の十分小さな光源を用い、光源と装置の距離を出来るだけ遠ざけることが必要となります。ただしこの場合には、空間分解能を落としてでも、もっと光量が欲しいという要請には応えられなくなります。ですから、実験に合わせて汎用的に空間分解能と光量を変えたいという目的ならば、むやみに距離を離すよりも、光源の発散角にあった距離に装置を設置し、光源サイズをピンホール等で制限して可変にするという方針が、より使いやすいのではないかと思います。

3. 装置

光学系の設計が終わり、実際に完成した装置をFig. 3に示します。光学系ステージは前面のフランジから試料に

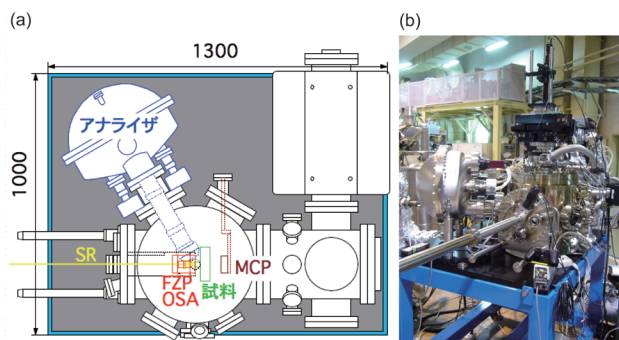


Figure 3 (a) Schematic illustration of top view of 3D nano-ESCA. (b) Photograph of 3D nano-ESCA at PF BL-16A.

向かって伸びており、その先端にピエゾアクチュエータ駆動の3軸調整機構 [4] が2つ置かれ、それぞれにFZPとOSAが取り付けられています。試料は、上面フランジのマニピュレータ先端に、面内走査用の2軸ピエゾステージが取り付けられ、その上に試料ホルダが搭載されています。光電子アナライザはVG Scienta R3000を採用し、現在の仕様では取り込み角度±18°です。

4. 光軸調整

いよいよ実験を始めるにあたり、まず光軸調整が必要となります。すなわち、放射光の光軸上にFZPとOSAを正確に設置し、更にその焦点位置に、これまた試料表面を正確に持って行く必要があります。非常に難しい作業のように思われましたが、原理さえつかめば意外と簡単に調整できました。試料の後方に光モニタ用のMCPが設置してありますが、これが非常に重要です。

まずMCPスクリーンで光の像を見ながら、FZPを光軸上に挿入していきます。光がFZPを通過すると、焦点に集光するわけですが、焦点からずっと後方に離れたスクリーン上では真円状に広がっていきます。FZPのみでは、0次光や高次光も同時に通過してきますので、スクリーン上には多重のリングパターンが現れます。この状態で、次にOSAを同様に光軸上に挿入していきます。FZPとOSAの軸がぴったりと合えば、0次光と高次光のリングのみが消

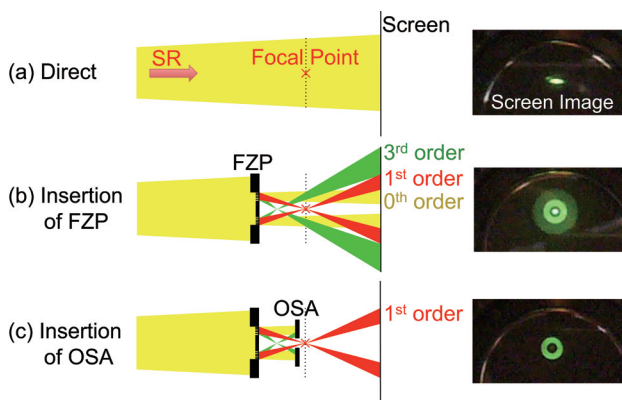


Figure 4 Schematic illustrations and screen images of (a) direct beam, (b) beam through the FZP, and (c) beam through the FZP and OSA.

え、1次光のリングのみが残ります。光軸の調整はこれで終了、慣れてくれば数分で終わる作業です。ただし、この調整を行うために、絶対に忘れてはならないのが、「試料部分には必ず後方に光を通過させられる穴を設けておくこと」です。最初の立ち上げ実験の際に、試料ホルダに穴を開け忘れ、泣く泣く真空をブレイクして工作室に走ったことがありました。

最後にこの焦点位置を探し出し、そこに試料を置くわけですが、こればかりは実際の試料をスキャンして探すしかありません。FZP- 試料間の距離を変えながら、何らかの像を取っていき、それが最もシャープになる場所を探します。試料を横に移動させても、凹凸がある場合や斜めにマウントされてしまっている場合には距離が変わってしまいますから、最終的には取りたい像を見ながら微調整することになります。

5. 測定結果

このようにして、実際の測定が可能となりません。まず空間分解能の評価を兼ねて、Au メッシュの測定を行い、エッジのラインスキャンの結果から、今回の測定における空間分解能は約 250 nm と求められました。この値は前述の集光サイズの式における第二の項でほとんど決まっている値だと考えられますので、今回の実験条件 ($p = 1.2 \text{ m}$) を代入しますと、 $\sigma \sim 50 \mu\text{m}$ となり、これは予想される光源のスポットサイズと同程度ですので、ほぼ理論限界の集光が達成できていると考えられます。

この実験条件において、MOSFET デバイス構造のテスト測定を行った結果を Fig. 5 に示します [5]。400 nm 幅の poly-Si 電極のパターンが明瞭に観測されていることがわかります。スペクトル形状を詳細に見ると、poly-Si 部分と単結晶 Si 基板との違いが区別できたり、 HfO_2 膜中に Hf-Si 結合が存在している部分が見つかったりと、非常に高い精度で化学結合状態の空間分布が測定できていることがわかりました。更に、取り込み角度 $\pm 10^\circ$ の範囲で角度依存性一括測定にも成功し、エッチング速度の差による HfO_2 膜のわずかな膜厚の違いなどに対する情報も得られ始めています。

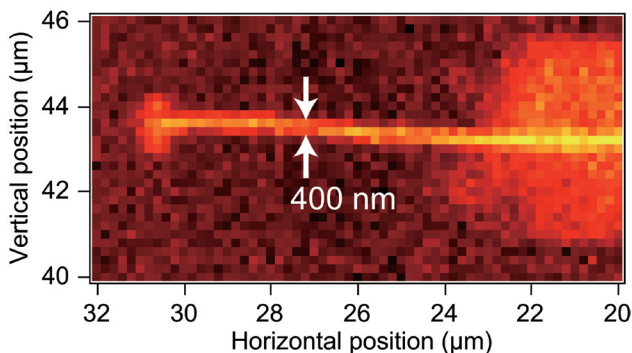


Figure 5 Intensity map of Si 2p photoelectron for poly-Si gate electrode/ HfO_2 /Si MOSFET structures with the gate width of 400 nm.

6. おわりに

本稿では、PF で行った三次元 nano-ESCA の立ち上げ実験について、主に測定開始までの道のりとそこで得たノウハウ等を紹介させていただきました。今後更なる装置性能の向上に向けて、空間分解能の向上、取り込み角度範囲の向上、安定性や振動対策、そして最も頭を悩ませる大量データの処理方法、等々、取り組むべき課題は非常に多いです。しかし現状の装置でも有益な情報が得られており、今後の性能向上により更にその有用性は高まっていくことが期待されます。

本研究を行うにあたり、PF の雨宮健太先生には大変お世話になりました。PF における実験は、課題番号 2008U004 において行われました。また、テスト測定に使用した MOSFET デバイス構造は (株) Selete にご提供いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] L. Casalis *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4870 (1995).
- [2] I. -H. Hong *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A **467-468**, 905 (2001).
- [3] S. Günther *et al.*, Prog. Surf. Sci. **70**, 187 (2002).
- [4] 使用しているステージは、Kleindiek 社製サブステージ LT6820XEYEZE-UHV (<http://www.ads-img.co.jp/products/kleindiek/lt.html>)
- [5] 中村他, 第 70 回応用物理学会学術講演会 10a-ZF-12 (2009).

BL-16A を利用した Co 薄膜の XAFS 測定

物質構造科学研究所 酒巻真珠子

1. はじめに

BL-16A は 2008 年 10 月から共同利用実験が始まり [1], 早速 BL-16A にて X 線吸収微細構造法 (XAFS) の実験を行う機会に恵まれた。測定に用いた Co 薄膜の試料はどれも厚い保護層で覆われており, 内部に埋まった Co からの微小な信号を取り出すためには BL-16A のような光強度の強いビームラインを使う必要があった。実は前年度に同じ試料を用いた実験を BL-11A にて行ったが, ノイズの大きさをゆえ定量的な解析を断念した経緯がある。この先, 両ビームラインにおけるデータを比較しながら研究内容を紹介したい。

1-1. Depth resolved XMCD analyses of Mo/Co/Au and Au/Co/Au films

磁性薄膜の磁気異方性は基板と被膜層の組み合わせや膜厚によって変わってくる。私たちはこれまで, 被膜層に Mo, あるいは Au を採用したときに発現する Co の磁気異方性に関する研究を, X 線磁気円二色性 (XMCD) を用いて行ってきた。今回はさらに, Amemiya らによって開発された深さ分解 XMCD 法 [2] を適用し, 被膜層と磁性層が接合する界面の電子状態を原子層レベルで調べることを目的とした。まず Fig. 1 に BL-11A で得られた 2 種類の薄膜試料の Co *L*-edge XMCD スペクトルを示す。Co の膜厚は 5 原子層 (約 1 nm), いずれも基板は厚さ 2 nm の Au(111) である。左図は被膜層が Mo (厚さ 1 nm) の場合, 右図は Au (厚さ 2 nm) の場合に相当する。検出は電子収量法を用いており, λ は検出深さを表している。表面敏感性が増すほどノイズが大きくなる傾向が見られるのは, 試料からすれすれ出射角で出てくる電子数が少

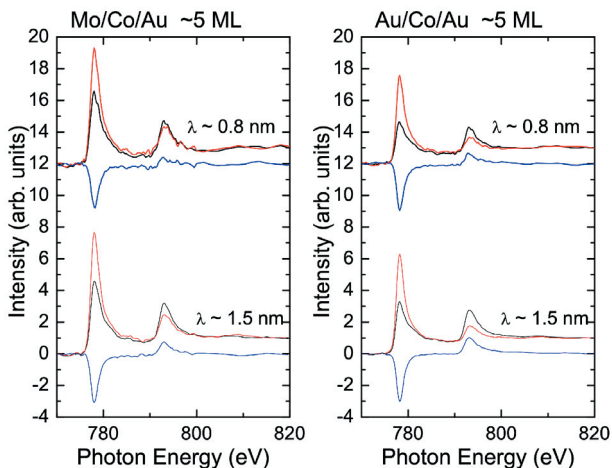


Figure 1 Co *L*-edge XAS/XMCD spectra of Mo/Co/Au and Au/Co/Au films measured at BL-11A.

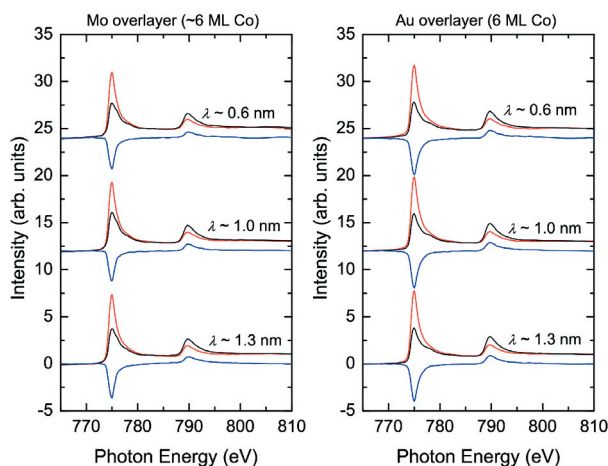


Figure 2 Co *L*-edge XAS/XMCD spectra of Mo/Co/Au and Au/Co/Au films measured at BL-16A.

ないため, このノイズレベルでは定量的な XMCD 解析は難しい。一方, Fig. 2 に BL-16A で得られた Co *L*-edge XMCD スペクトルを示す。このときの Co の膜厚は 6 原子層 (約 1.2 nm), 基板は同様に厚さ 2 nm の Au(111) である。Fig. 1 同様に左図は被膜層が Mo (厚さ 1 nm) の場合, 右図は Au (厚さ 2 nm) の場合に相当し, 異なる λ でのスペクトルを示した。Fig. 1 と Fig. 2 を比較すると格段とデータの質が向上しており, 数 nm の厚い被膜に覆われた数原子層ほどの試料でも, 十分に深さ分解 XAFS 定量解析が可能なデータが得られることが明らかになった。

1-2. Magnetic properties of Ga⁺ irradiated Pt/Co/Pt thin film

1-1 では膜厚や基板・被膜層の組み合わせによる磁気異方性の制御に基づいた研究を示したが, この他にも温度変化, イオン打ち込み, 分子吸着などによって磁気異方性を制御することも可能である。そこで私たちは, 特に Ga イオンを Pt/Co/Pt 薄膜に打ち込むことによって生じる垂直磁気異方性に注目し, XAFS による構造・電子状態解析を行ってきた。試料の膜厚は基板の Pt が 4.5 nm, Co が 2.4 nm, 被膜層の Pt が 3.5 nm で, polar MOKE によるイメージング画像を Fig. 3 に載せた。Ga イオンのドーズ量の変化に応じて Zone0 から Zone7 まで区切られ, 白く光る領域が面直磁気異方性を示す領域に対応している。この試料の特に Zone0 と Zone2, すなわち面内と面直磁気異方性を示す二点を用いて Co *L*-edge X 線吸収スペクトル (XAS) 測定を行った結果を Fig. 4 に示す。このデータは BL-11A で得られたものである。ドーズ量の増加に伴ってピーク強度の増加が見られ, さらに矢印に示したようにサテライト

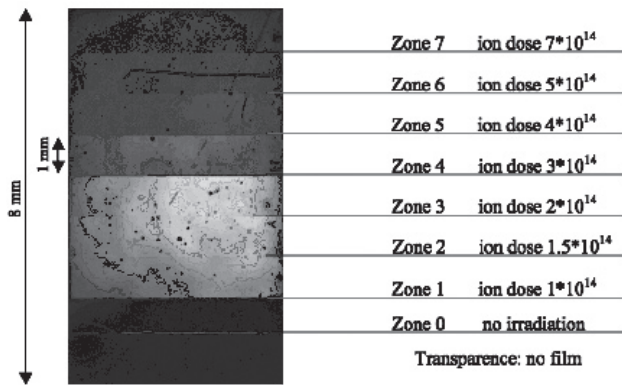


Figure 3 Polar MOKE imaging of Ga^+ irradiated Pt/Co/Pt film. The brightness of each pixel is proportional to the product of the local remanence and the maximum value of Kerr rotation.

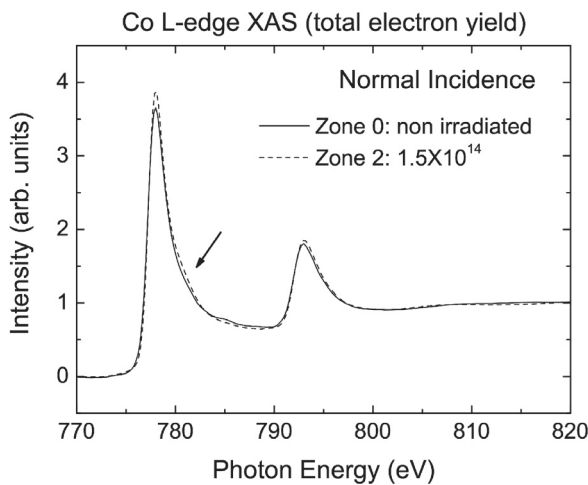


Figure 4 Co L-edge XAS spectra of Ga^+ irradiated Pt/Co/Pt film measured at BL-11A.

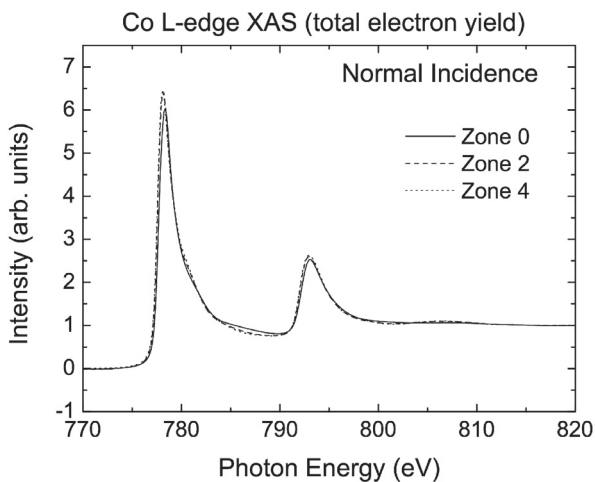


Figure 5 Co L-edge XAS spectra of Ga^+ irradiated Pt/Co/Pt film measured at BL-16A.

構造の出現が見られた。これはイオン打ち込みによる構造乱れ、あるいは界面の intermixing によって Co の電子状態が大きく変化したことに由来するものと考えられる。スペクトル構造を更に詳しく観察するため、16A での測定を

試みた。Fig. 5 に 16A における Co L-edge XAS 測定結果を示す。Fig. 4 に比べて細かいスペクトル構造が見られ、ドーズ量に伴うスペクトルの系統的变化も見られる。特にドーズ量の増加に伴って 783 eV 付近の構造が小さくなる様子が確認された。被膜層が 1-1 の試料に比べて厚いにも関わらず、ここでも XMCD の定量解析に十分耐えるデータを得ることができ、16A がこのような磁性薄膜試料からの微小な信号に対し非常に有用であることを実感した。

2. まとめ

磁性薄膜の磁気異方性に関する詳しい議論を行う際、理想的な条件に近づくために in-situ での実験を行うのがより一般的である。ところが今回紹介した二つの試料は、より応用・実用での条件に近づくため ex-situ のものを採用した。そのため厚い保護層によって、注目したい元素からの信号強度が弱められるという難点があったが、16A ではそういった難点を克服しうる光強度での実験が可能であることを確認した。今後は磁気多層膜を用い、非磁性層に誘起された磁性の微小な信号を見る、等の実験も計画している。

最後に、測定から解析に至るまで丁寧にご指導下さった物構研・雨宮健太博士と隅井良平博士、試料作製と polar MOKE 測定をして下さったポーランド・Bialystok 大学・A. Maziewski 教授、ポーランド科学アカデミー・L.T. Baczewski 博士と A. Wawro 博士、解析に関してご尽力下さった千葉大学・小西健久博士、実験のサポートを下さった慶應大学・阿部仁博士に心から感謝申し上げたい。

引用文献

- [1] 雨宮健太, PF news 26 (2) p.8, 25 (3) p.9, 伊藤健二, PF News 24 (3) p.9, 23 (2) p.10 等
- [2] K. Amemiya, E. Sakai, D. Matsumura, H. Abe, T. Ohta, and T. Yokoyama, Phys. Rev. B **71** (2005) 214420 等

BL-16A における軟X線散乱実験について

物質構造科学研究所 久保田正人

1. はじめに

軟X線領域の放射光エネルギーを活用することにより、遷移金属酸化物や有機分子材料の研究上重要な、遷移金属酸化物の3d元素サイトの軌道状態や酸素などの軽元素の電子状態を直接捉えることが可能である。代表的な電子物性の実験手法には、光電子分光、MCD、発光分光、並びに軟X線散乱などがある。最近、PFに新たに軟X線共鳴散乱実験装置を建設し、強相関電子系酸化物などの研究を開始した。本記事では、ビームラインBL-16Aにおけるこれまでの軟X線散乱装置の整備状況や実験の現状について記す。

2. 軟X線散乱のメリット

軟X線を用いた共鳴散乱（共鳴軟X線散乱）は次の様なメリットがあり、物性研究上有用な実験手法である。1) 外場（電場、磁場）を用いた実験を行なうことが可能であり、マルチフェロイック材料や巨大磁気抵抗、電荷・軌道秩序などの外場応答による物性の振る舞いを捉えることが可能である。2) 硬X線領域に比べ軟X線領域は、軽元素の散乱断面積が大きいので、有機材料や生体材料に関するダイナミクス研究に有効である。3) 光の平均自由行程が電子と比べると非常に長いのでサンプル表面の汚染の影響を受けにくい。4) 電子を用いないのでチャージアップといった現象が生じず、局所的な振る舞いを示す絶縁体材料～遍歴的な金属材料といった幅広い物質を用いた系統的な物性研究が可能である。

建設した共鳴軟X線散乱装置により、機能を発現する中心元素サイトにおける電子状態と構造情報の両者を捉えることができるので、電子物性的、構造物性的な両方の見地に立ち、研究を遂行していくことが可能である。

例えば、強相関電子系3d遷移金属酸化物においては、 $2p \rightarrow 3d$ 遷移（L吸収端）により直接的に3d電子状態を捉えられるので、偏光依存性と組み合わせることにより（これまでの硬X線共鳴散乱（K吸収端）での知見以上に）詳細に軌道状態を解明することが可能である。また、磁気遷移も大きいので、磁気散乱実験を行ない中性子散乱とも相補的な磁性情報を捉えることが可能である。

3. 装置の説明

BL-16Aで建設した軟X線散乱装置は、大きく分けて1) 検出器系、2) サンプルゴニオヘッド、3) 冷凍機の3つのコンポーネントから構成されている（Fig. 1）。1) 検出器は、信号強度の大きさによりMCP（浜松ホトニクス）とフォトダイオード（IRT）を使い分けている。また、20アーム長（サンプルから検出器までの距離）は130mmであり、信号検

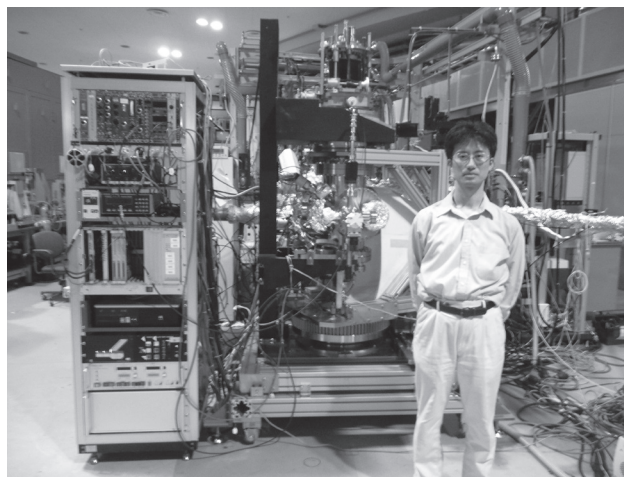


Figure 1 View of soft X-ray scattering equipment

出角度範囲は、0-170度である。2) サンプル位置でのビームスポットサイズは、 $50-100 \mu\text{m}$ （縦） \times $100-200 \mu\text{m}$ （横）である。ゴニオヘッドにおけるXYZ方向の駆動自由度を用いて、サンプル位置を光中心位置に合わせる。3) 物性の温度変化測定は、Heフロー型冷凍機を用いる。

4. 実験の遂行の仕方・手順

実験の進め方について、説明する。サンプルは、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ （厚さ 0.5 mm ）の銅板にカーボンテープで装着し、サンプルホルダーに固定する。簡易的にサンプルをセットする際には、直接サンプルホルダーに固定することも可能である。低温実験においては、冷却のためヘリウムトランスファーチューブを冷凍機に挿して、液体ヘリウムをフローさせて冷却を行う（最低温度（ $\sim 10\text{K}$ ）までの到達時間は、約45分である）。目標温度に達したら、サンプルの位置調整を行う。サンプル面を規準にして半割り作業を行う。これは、下流に取り付けてあるフォトダイオードに入る光強度が（直接光の）半分の強度になるようにサンプル位置を調整する作業である。最後に、実験で用いる放射光エネルギー・偏光を選択して実験を開始する。測定は、回折計ソフトSPEC上でサンプル・検出器回転角度、信号取り込みについてコンピュータ制御しているので、マクロプログラムを用いた測定を簡便に行える。

測定例として、polystyrene and polyvinylpyridineの有機薄膜（厚さ 600 \AA ）における反射率測定を示す（Fig. 2）。ドメイン構造の大きさに対応した 0.005 \AA^{-1} 周期の反射率のプロファイルが観測されている。各一点ごとの観測時間は 100 msec であるが、約6桁落ちの反射率領域においても明瞭な振動プロファイルが観測されている（挿絵参照）。これまでに強相関電子系の層状マンガニ酸化物やマルチフ

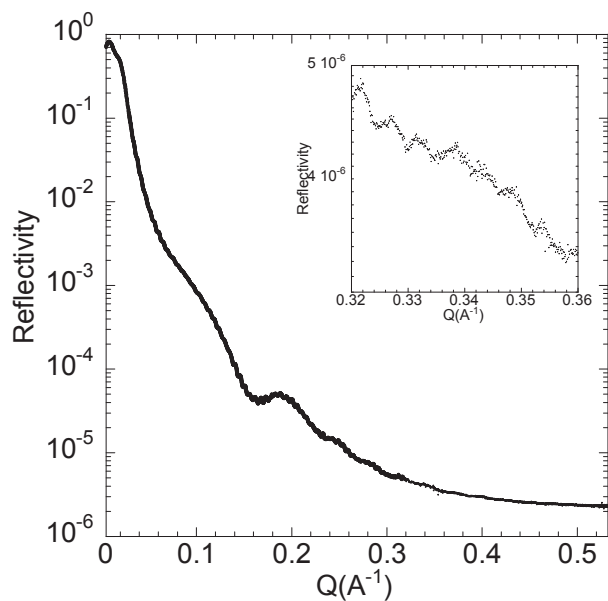


Figure 2 Reflectivity of a hybridized thin film of polystyrene and polyvinylpyridine with a photon energy of 543 eV for 100 msec. A clear periodic oscillation is observed as shown in the inset.

エロイック物質を用いた共鳴軟X線散乱による電荷・軌道秩序の観測や超格子薄膜の反射率測定も行っている。

5. ユーザー受け入れ対応について

今年度から、物質構造科学研究所（物構研）では構造物性センターが設立され、軟X線散乱実験を用いた物性研究

が益々盛んになってきている。研究を行う上で、サンプルの実験装置へのセット方法や超高真空下における実験が未経験なユーザーに対しては、軟X線散乱測定に関する実験の進め方などについて技術アドバイスも行っている。軟X線共鳴散乱実験を通じて、構造物性的観点と電子物性的観点到に立ち、新たなユーザーとの研究交流を深めることに注力した活動を行っている。更に、全国のユーザーが研究利用をより行いやすくするために、サンプル位置調整の自動化、より弱い微小信号の観測、測定温度領域の拡充のための軟X線散乱装置の改良やアンジュレータと同期した共鳴軟X線散乱実験の遂行が行える実験環境を整備する予定である。今後、物構研における他の量子ビーム（中性子、ミュオン、陽電子）を用いた研究結果に対しても議論を深め、幅広い研究交流による相補的な物性の理解が進むことが期待される。

（共鳴）軟X線散乱実験を用いて新たに研究を進めたいと思った方は、メールで連絡してください（masato.kubota@kek.jp）。また、実際に装置を使って研究を始めていく中で要望などが生じたら、お気軽にご相談ください。

6. 謝辞

軟X線散乱装置の整備に関する技術的相談や初期の立ち上げでは、主に小谷佳範氏、小野寛太氏、雨宮健太氏、足立純一氏に、改良にあたっては岡本淳氏、中尾裕則氏、村上洋一氏の各方々の協力の下に進めることができましたことを、この場を借りて感謝申し上げます。