

SPring-8利用推進協議会 先端磁性材料研究会（第6回）
『スピントロニクス材料におけるX線磁気観測の新展開』

2013年3月11日
連合会館

SPring-8 BL39XUにおける ナノビームX線磁気解析

鈴木 基寛

高輝度光科学研究センター (JASRI/SPring-8)

ナノ磁性：ナノ構造と機能

- 基礎磁気物性の探求
- 産業・技術的応用

ナノ構造で発現する特異な磁性

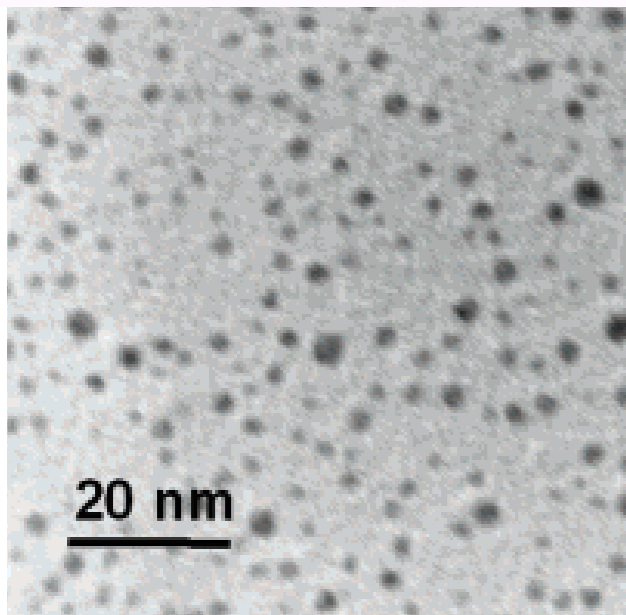
- 次元性の低下 (3D→2D→1D→0D)
- サイズ効果
- 界面、粒界の効果

垂直磁気異方性

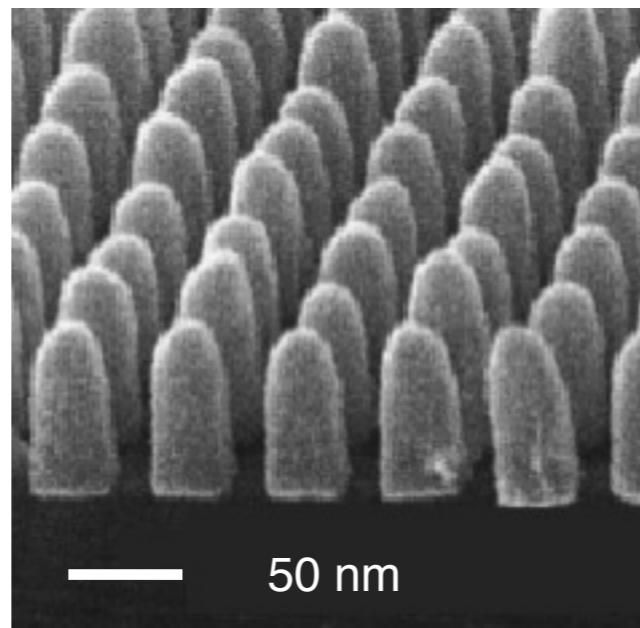
巨大磁気抵抗

超常磁性

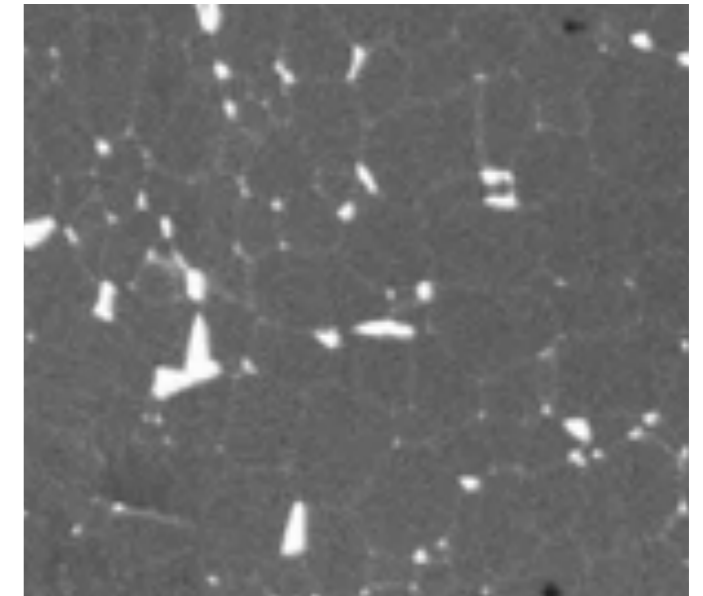
高保磁力、B-H積



Au ナノ粒子



ビットパターン媒体



ネオジム焼結磁石

放射光光源

大型放射光施設 SPring-8 (= Super Photon Ring 8 GeV)

SPring-8 蓄積リング

SACLA X線自由電子レーザー

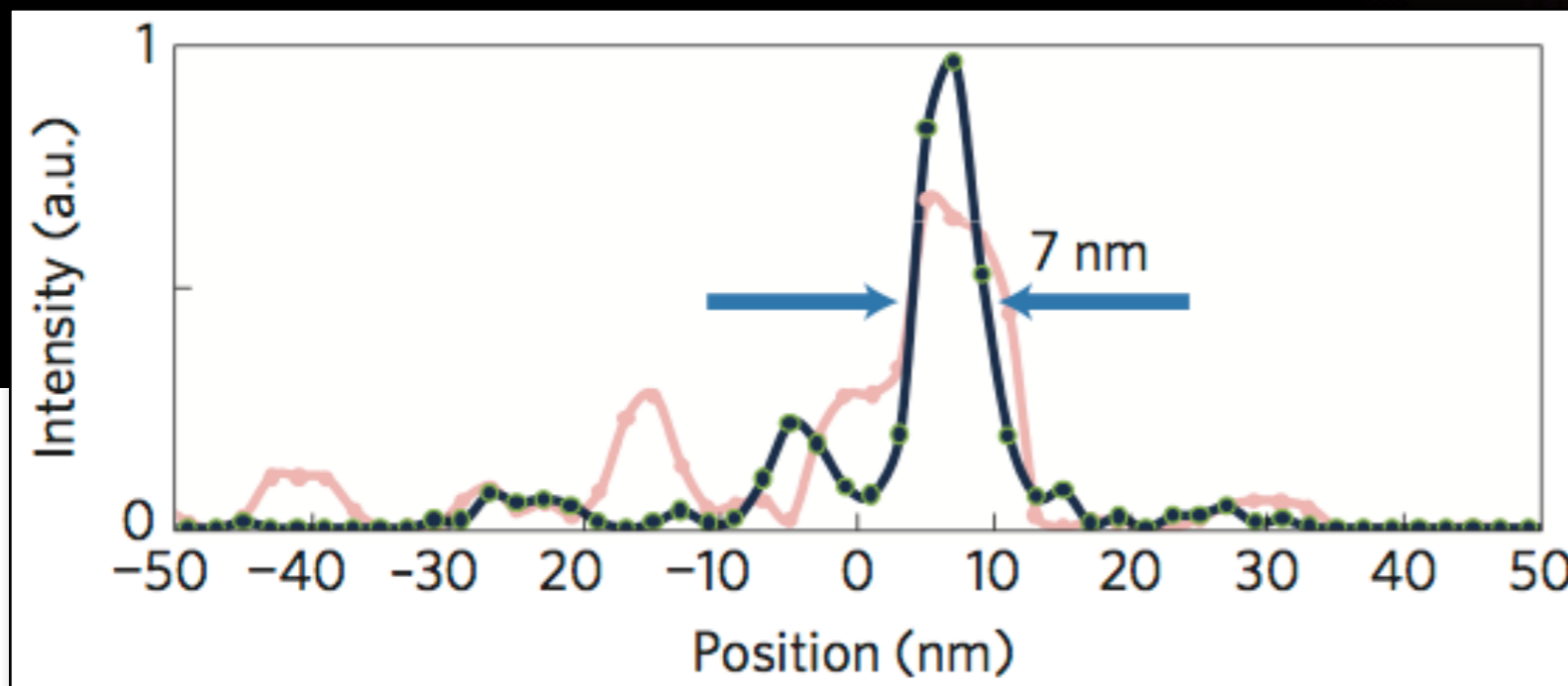
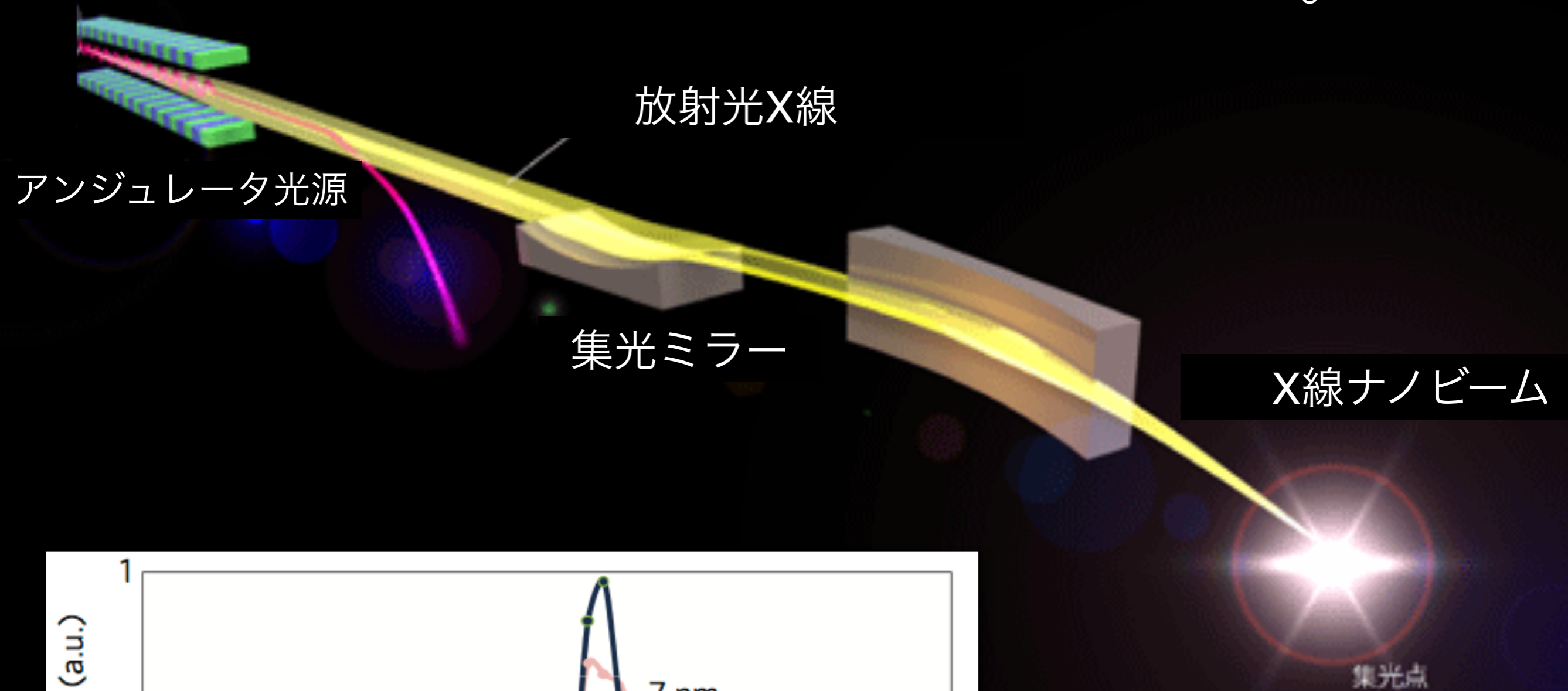
高輝度・パルス光・偏光X線

顕微・時分割・磁性

1. 極めて高輝度
2. 指向性が高い
3. 連続スペクトル(赤外～X線)
4. 偏光, 円偏光X線
5. パルス光

X線ナノビーム

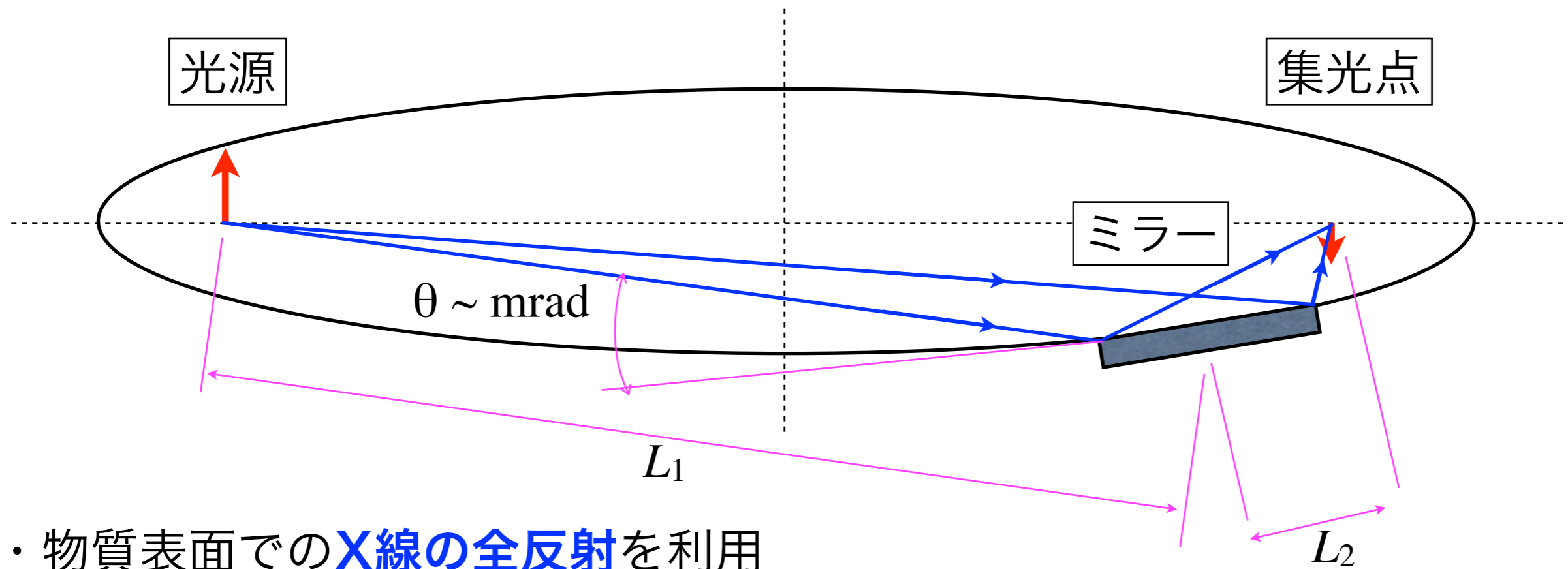
SPring-8 ホームページ



世界最小径のX線ビーム
7 nm (@20 keV)

H. Mimura et al., *Nat. Phys*, 6, 122 (2010).

ミラーによるX線集光



- 物質表面での**X線の全反射**を利用
- 表面形状: 回転楕円面 (曲率半径 $R \approx 2L_2/\theta > \text{数}10 \text{ m}$)
- 材質: Si, 石英など, 表面にPt膜などをコート

• 縮小比: $M = L_2/L_1$

$L_1 = 10 \text{ m}, L_2 = 0.1 \text{ m} \rightarrow$ 光源を1/100に縮小

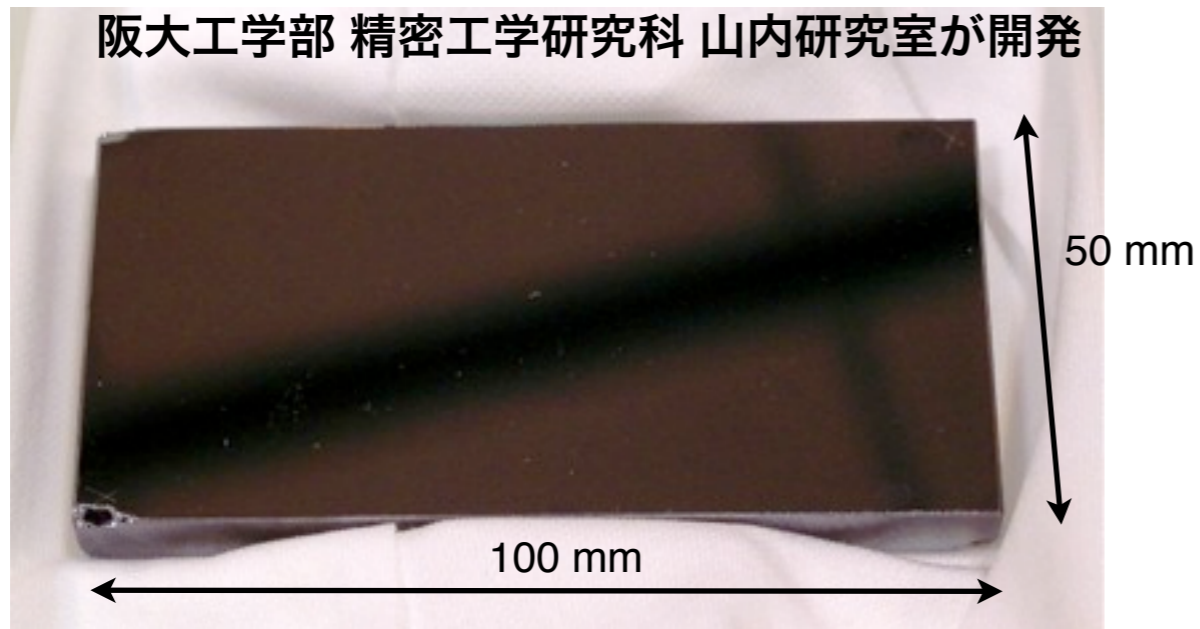
(仮想)光源サイズ $10 \mu\text{m} \rightarrow$ 集光サイズ 100 nm

*異なるX線エネルギーに対しても焦点距離は一定

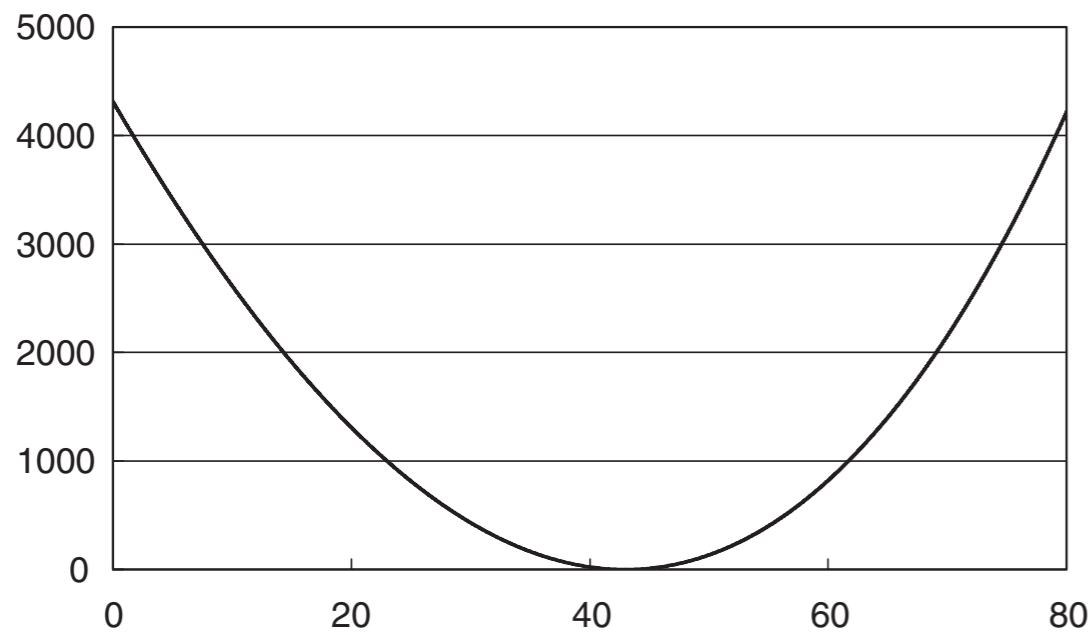
*高エネルギー (数10 keV以上) では効率が低下

X線集光ミラー

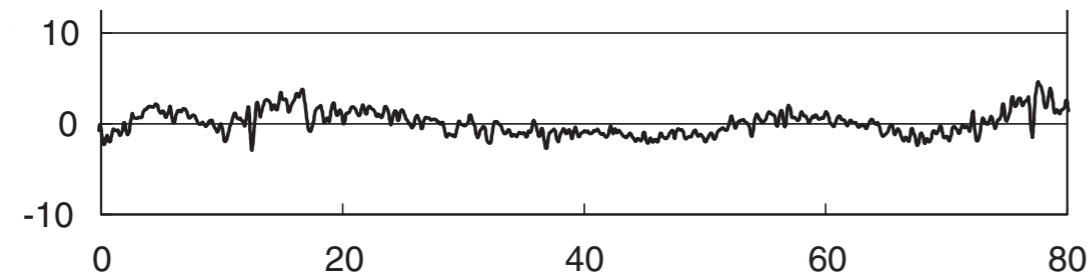
阪大工学部 精密工学研究科 山内研究室が開発



表面高さ (nm)



形状誤差 (nm)



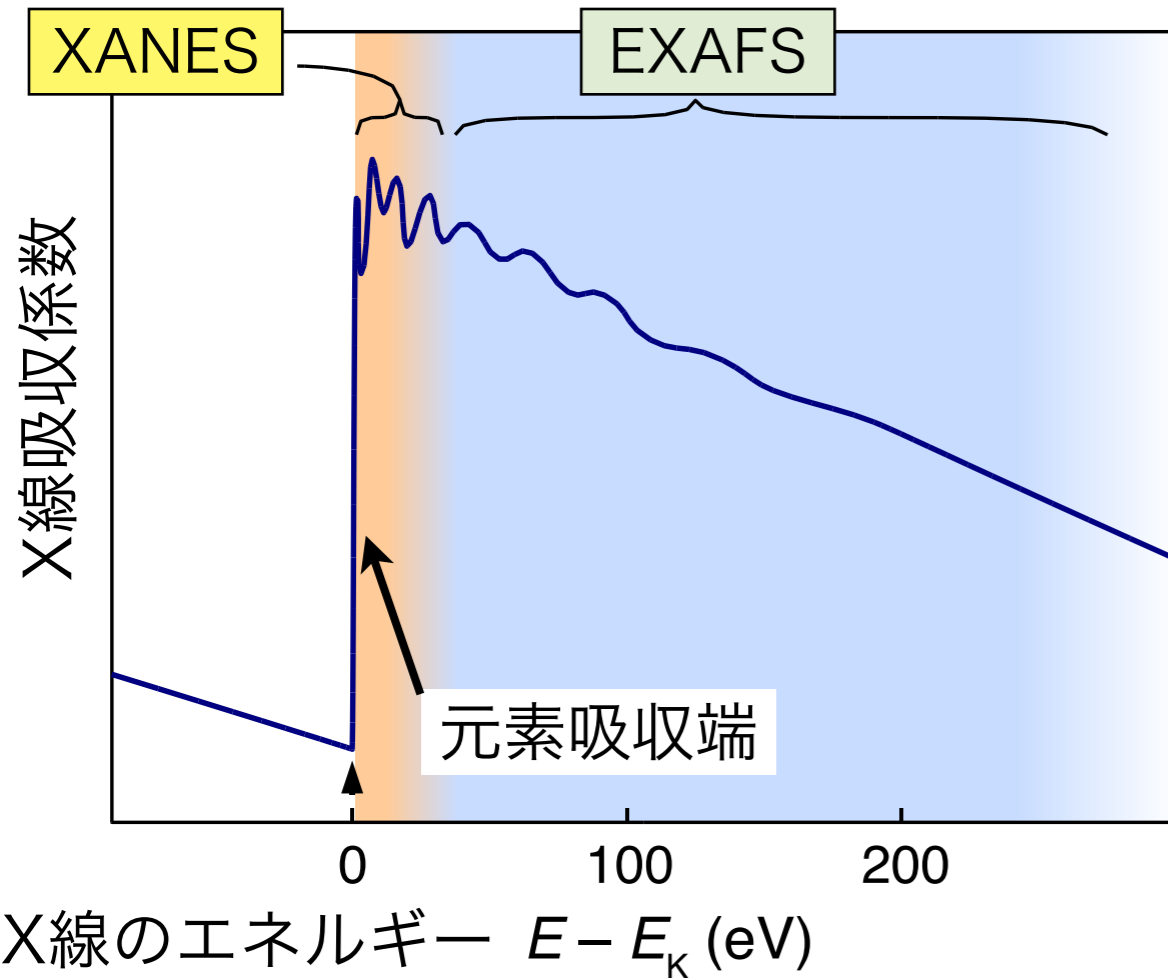
位置 (mm)

ミラーの仕様

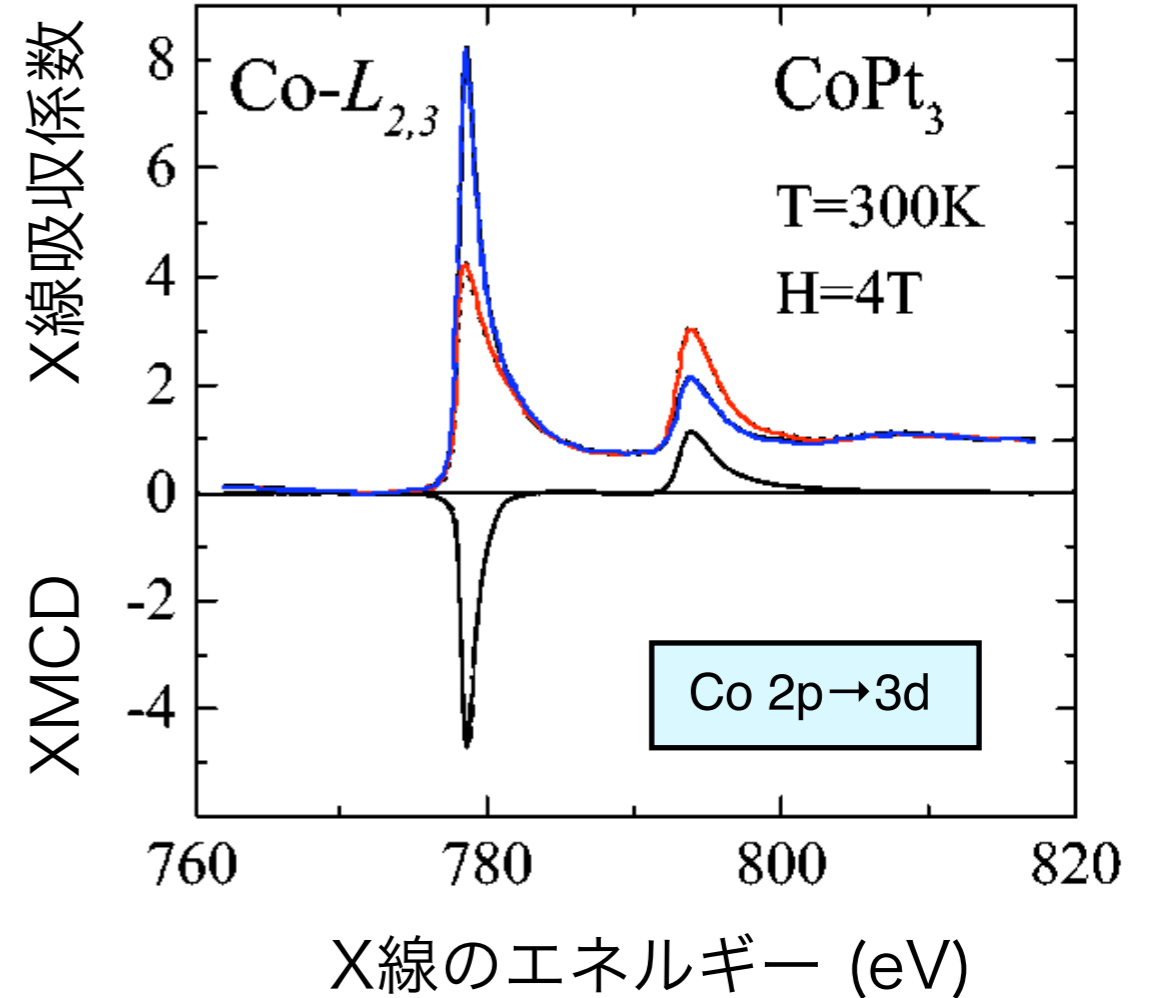
材質	シリコン
コート材	なし
ミラー長さ	100 mm
反射面の形状	楕円筒面
研磨方法	Elastic emission machining
形状誤差	6.0 nm (P-V) 0.3 nm (rms)
焦点距離	300 mm (ミラーA) 150 mm (ミラーB)
視斜角	1.4 mrad (ミラーA) 1.8 mrad (ミラーB)
開口サイズ	140(垂直)X180(水平) μm

X線吸収分光法

XAFS: X線吸収端微細構造



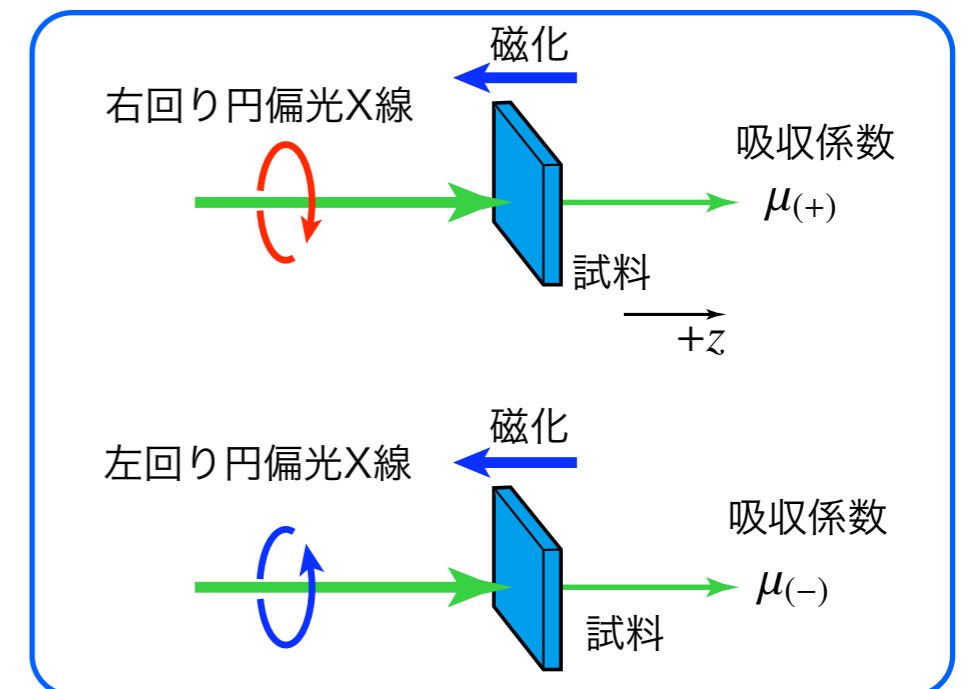
XMCD: X線磁気円二色性



- 電子状態、化学状態
- 局所構造、結合・対称性
- 磁気モーメント
- 磁気異方性

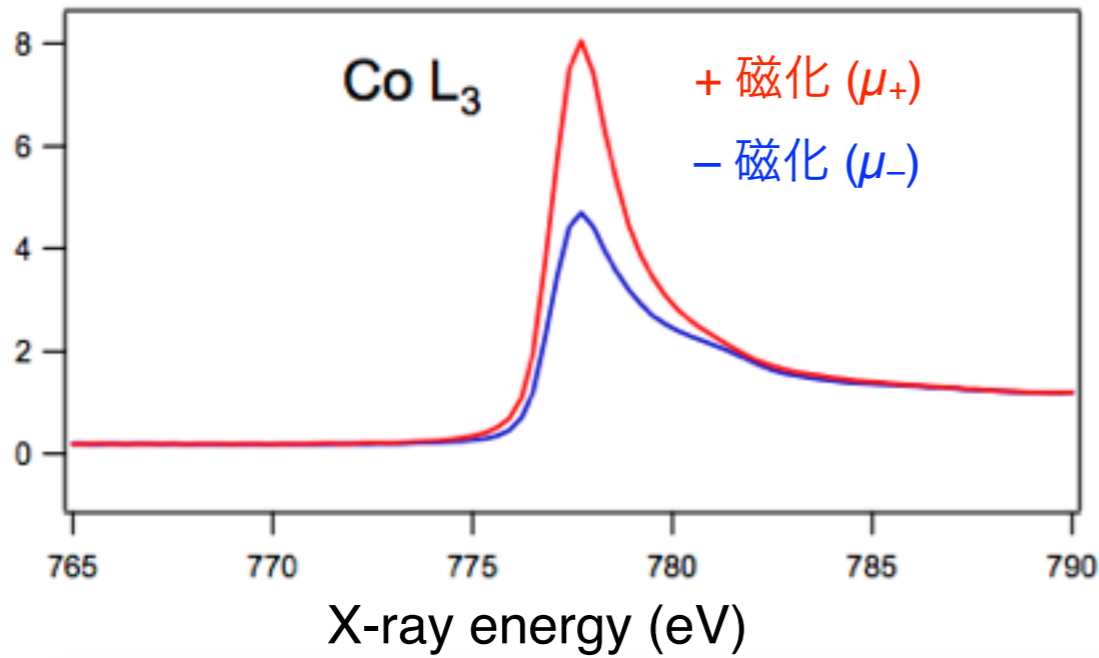
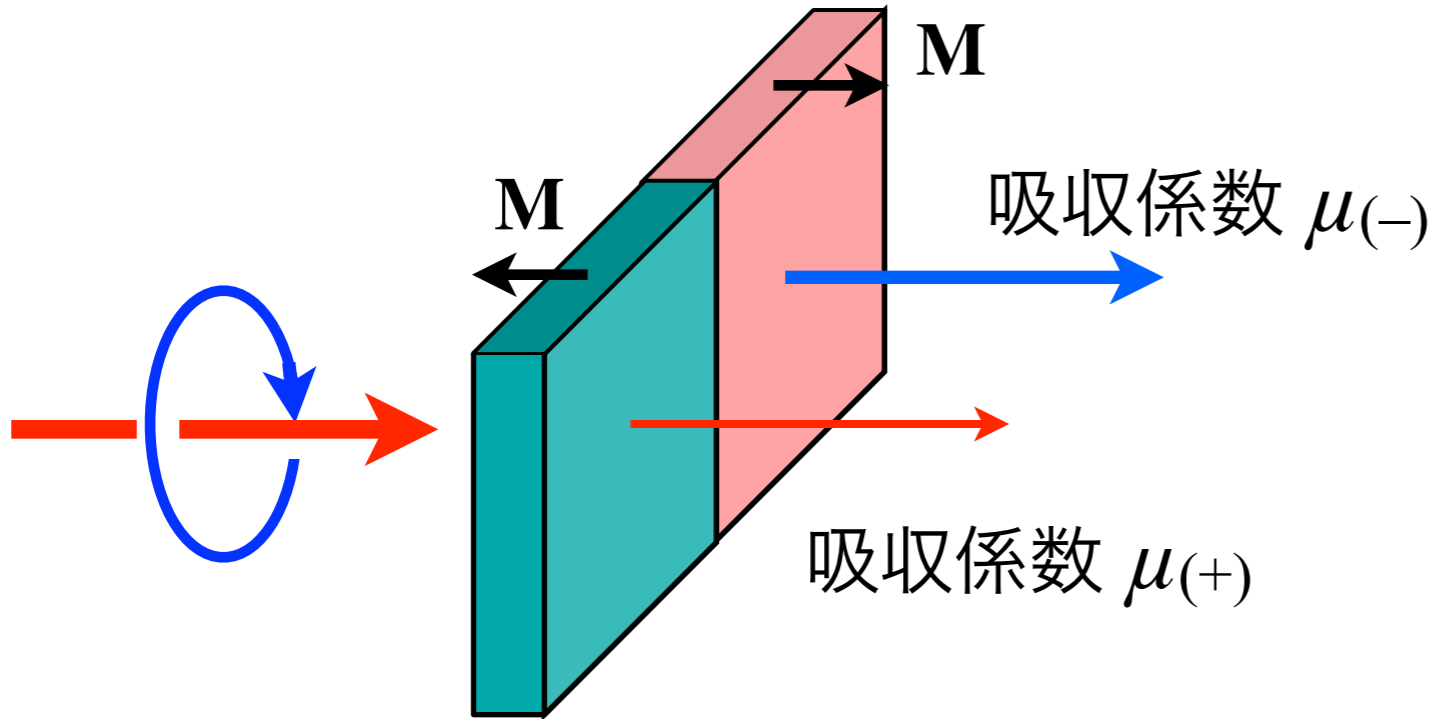
- 元素選択性
- バルク敏感性
- 真空不要
- 外場中測定

単結晶, 多結晶, 非晶質, 薄膜, 液体, 生体



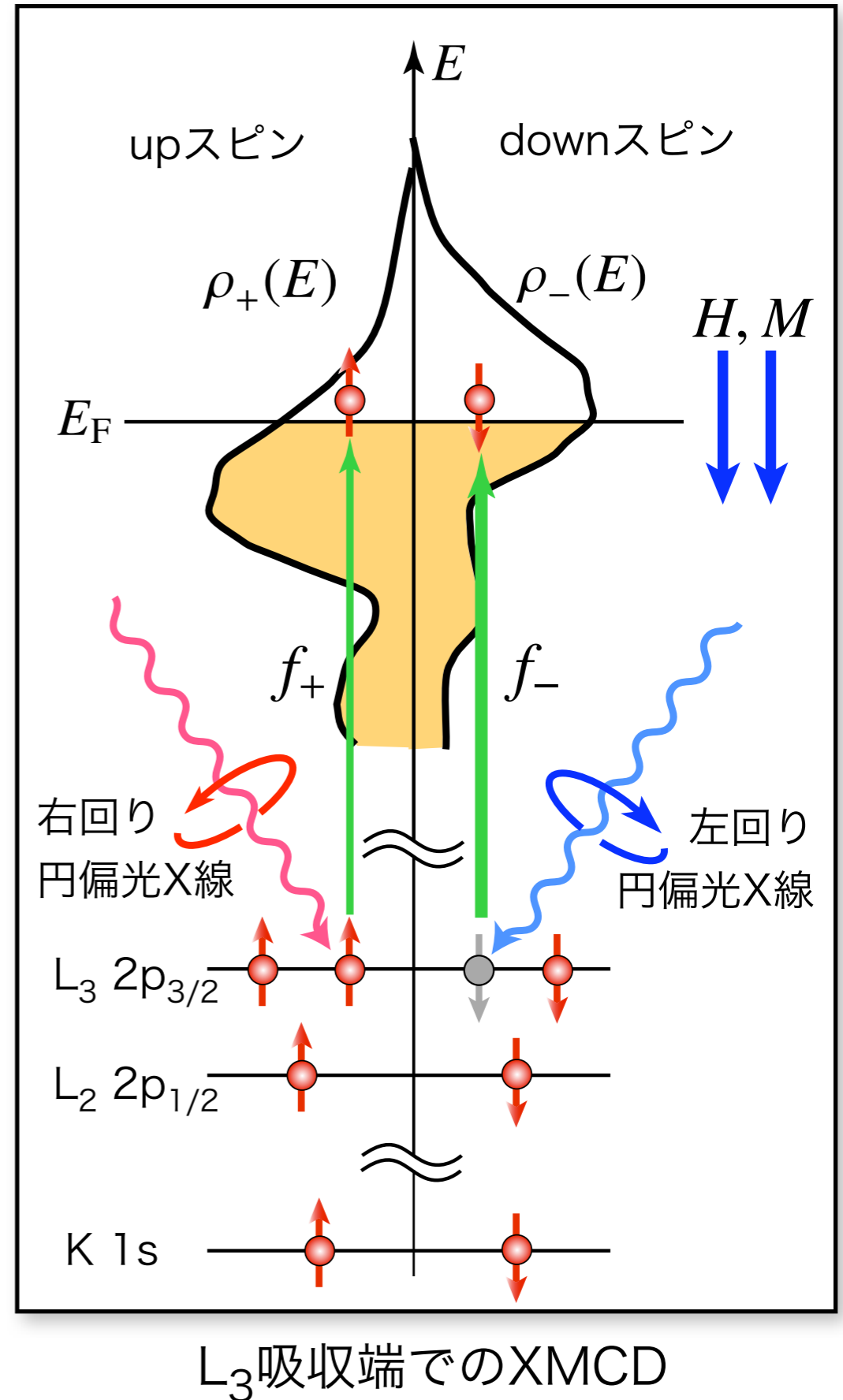
X線分光で磁性をみる

X線磁気円二色性 (XMCD)



X-ray magnetic circular dichroism (XMCD)

$$\Delta\mu = \mu_{(+)} - \mu_{(-)}$$



L₃吸収端でのXMCD

XMCD (X線磁気円二色性) 測定

XMCD (X線磁気円二色性, X-ray magnetic circular dichroism)

→ **円偏光X線による分光法 (磁氣的XAFS)**

得られる情報

- ▶ 原子一個あたりの磁気モーメント (スピン・軌道)
- ▶ 磁気異方性
- ▶ 元素選択的な磁化曲線 = XMCDの磁場依存性

測定の特徴

- ▶ 元素選択性
- ▶ 高感度 (< 1 ML)
- ▶ 強磁場 (> 10 T)、高圧 (~200 GPa)

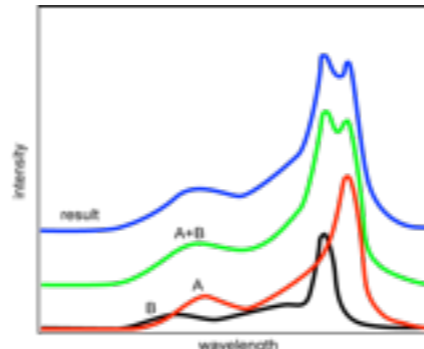
グリーン・ナノ放射光分析評価拠点 (2010年度整備)

- SPring-8の高輝度放射光を100 nmスケールに集光
- ナノXAFS分析 (BL39XU)、ナノ蛍光X線分析 (BL37XU) を整備
- 次世代グリーンナノテク創成に向けた研究支援のためのサテライト拠点を形成

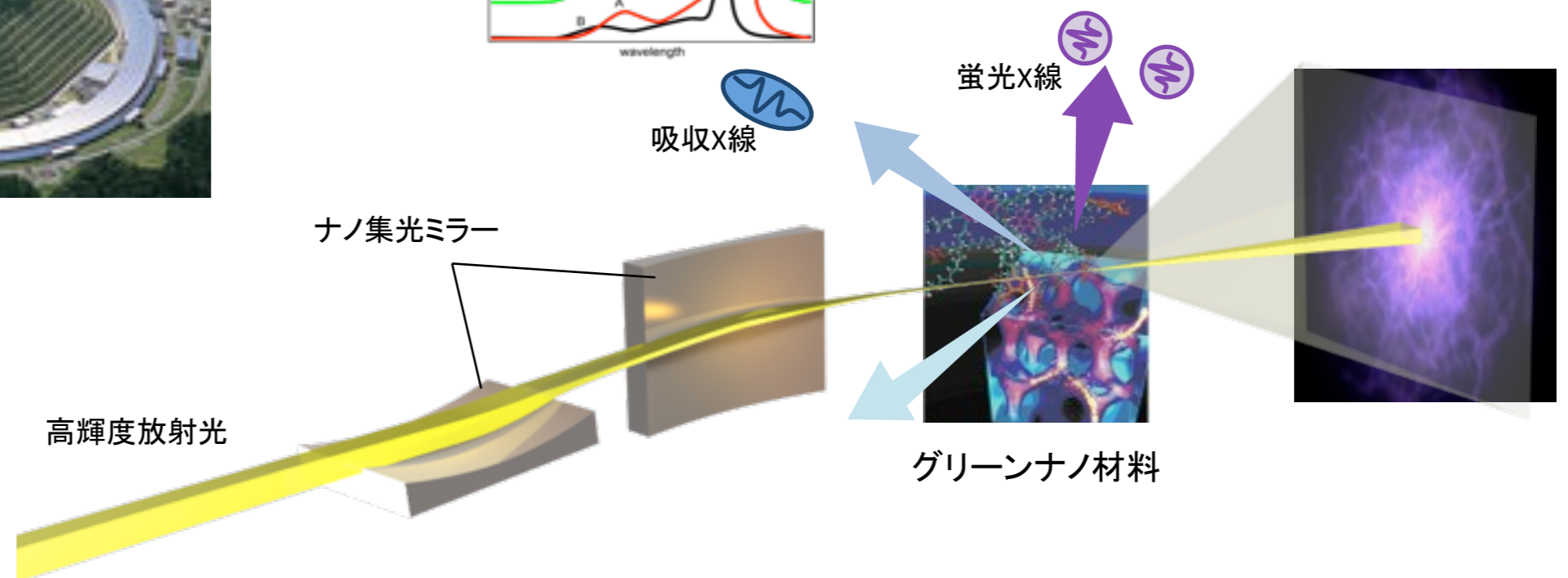
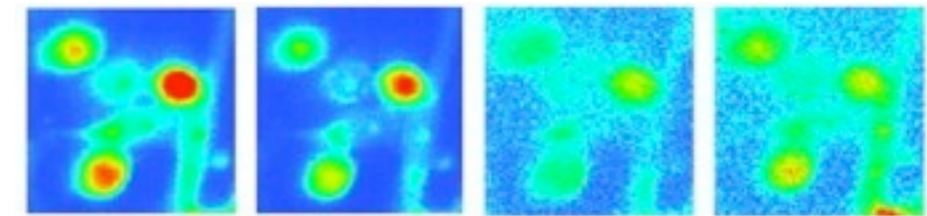
大型放射光施設 SPring-8



ナノビームX線吸収スペクトル



ナノビーム蛍光分析(元素情報)



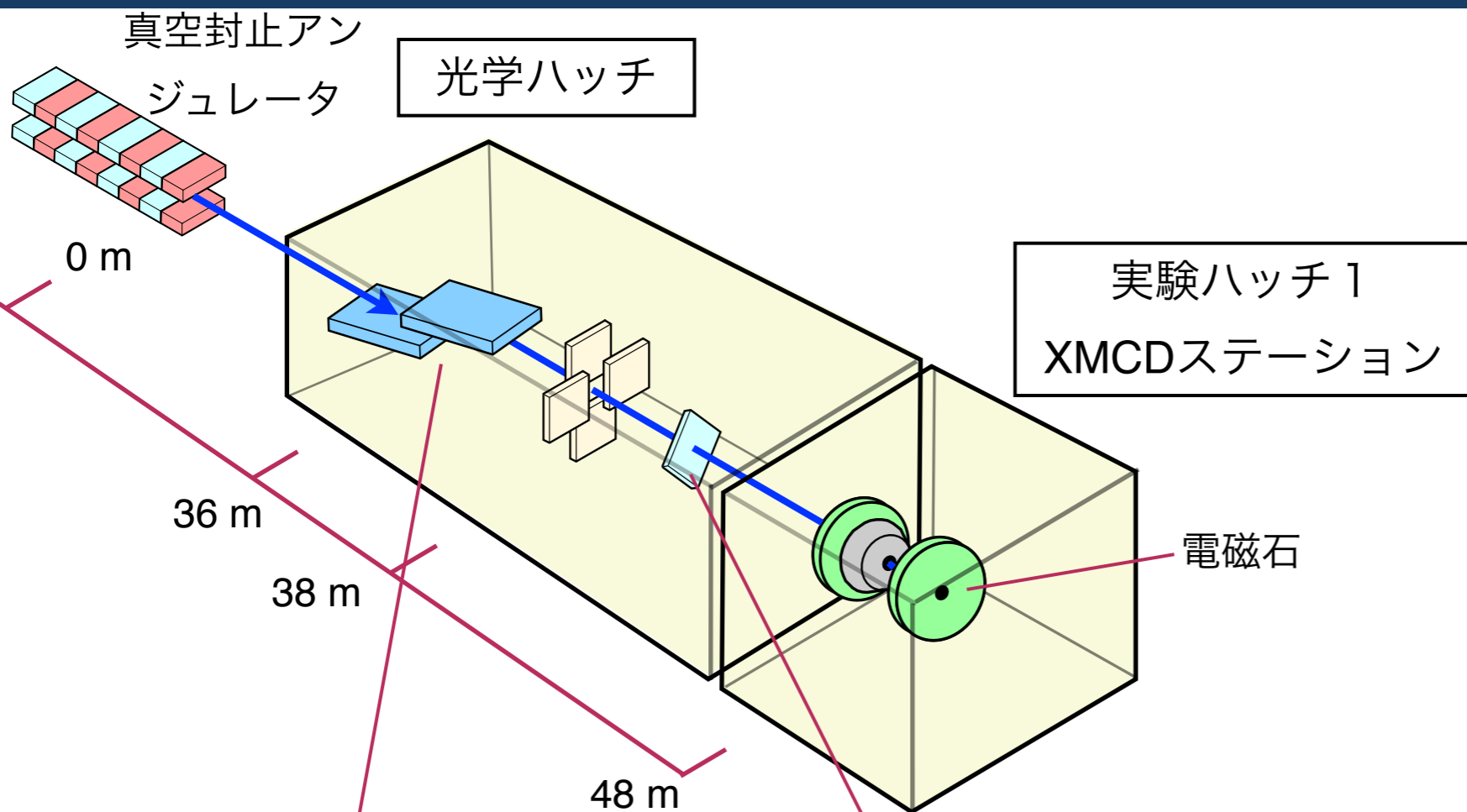
文部科学省「低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワーク整備事業」

グリーン・ナノ放射光分析評価拠点 (独立行政法人理化学研究所、研究グループリーダー 石川哲也)

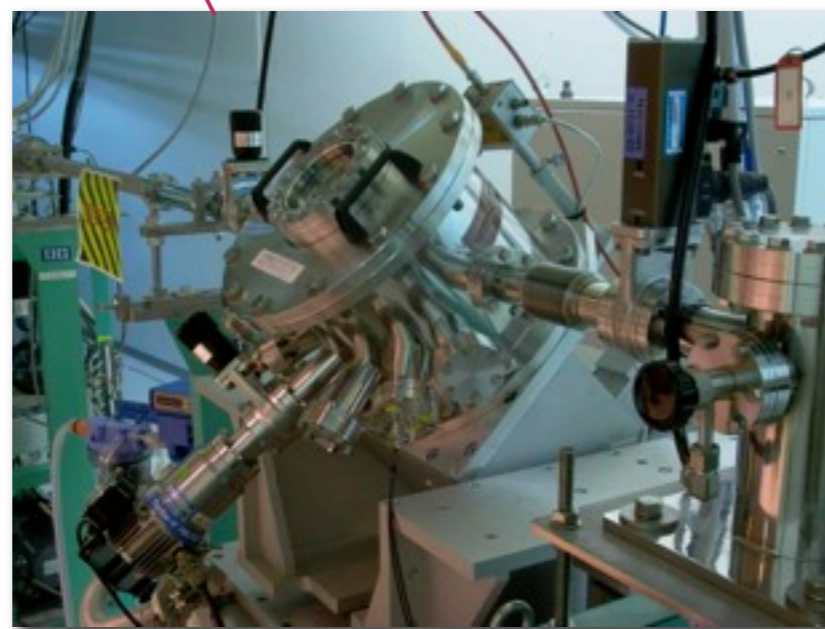
石川哲也、高田昌樹、山本雅貴、後藤俊治、小山貴久、湯本博勝、寺田靖子、鈴木基寛、河村直己、水牧仁一朗、成山展照、松下智裕、石澤康秀、古川行人、大端 通、山崎裕史、竹内智之、仙波康德、松崎泰久、田中政行、清水康弘、岸本 輝、三浦孝紀、竹下邦和、宇留賀朋哉、藤原明比古、大橋治彦

<http://www.nims.go.jp/lcnet/participation/spring8.html>

BL39XU, SPring-8 (1997~)



Si 111 二結晶分光器
(液体窒素間接冷却)

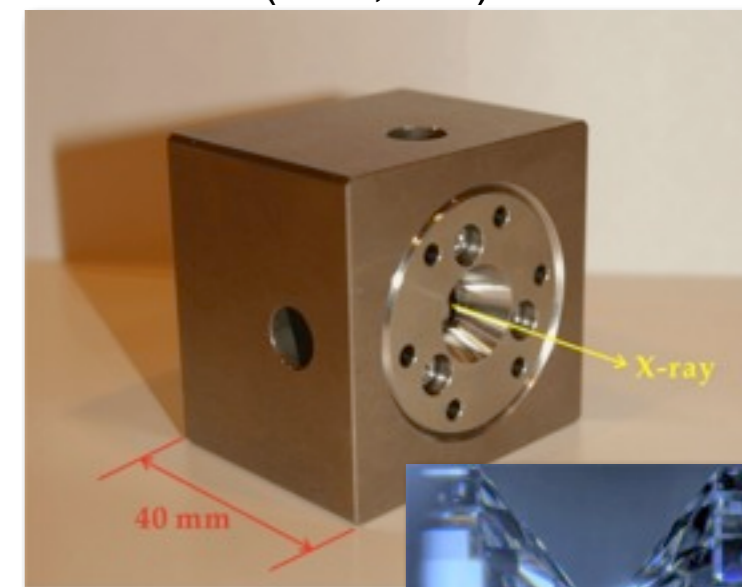


ダイヤモンドX線移相子

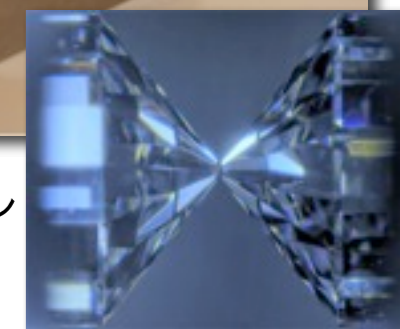
偏光制御 (円偏光、垂直直線偏光)



10 T 超電導マグネット
(10 T, 2 K)

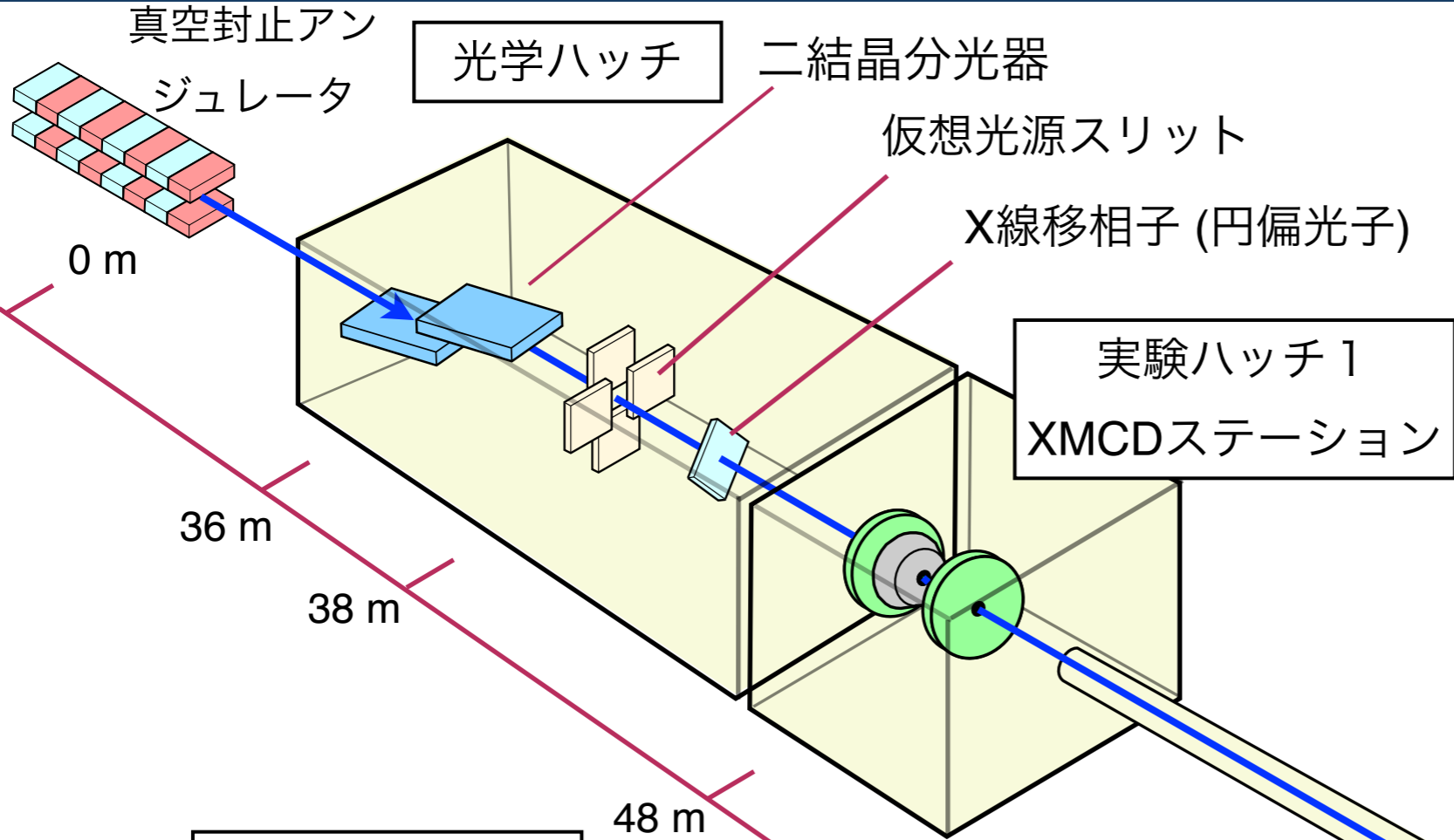


ダイヤモンドアンビルセル
(~170 GPa)

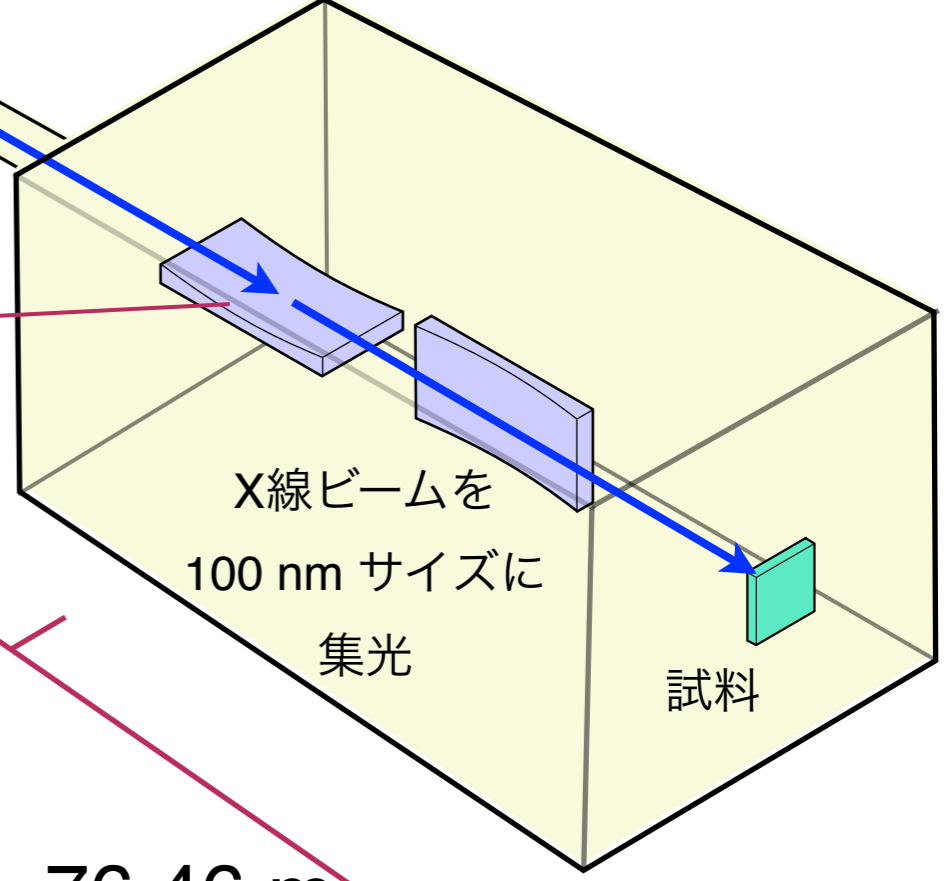
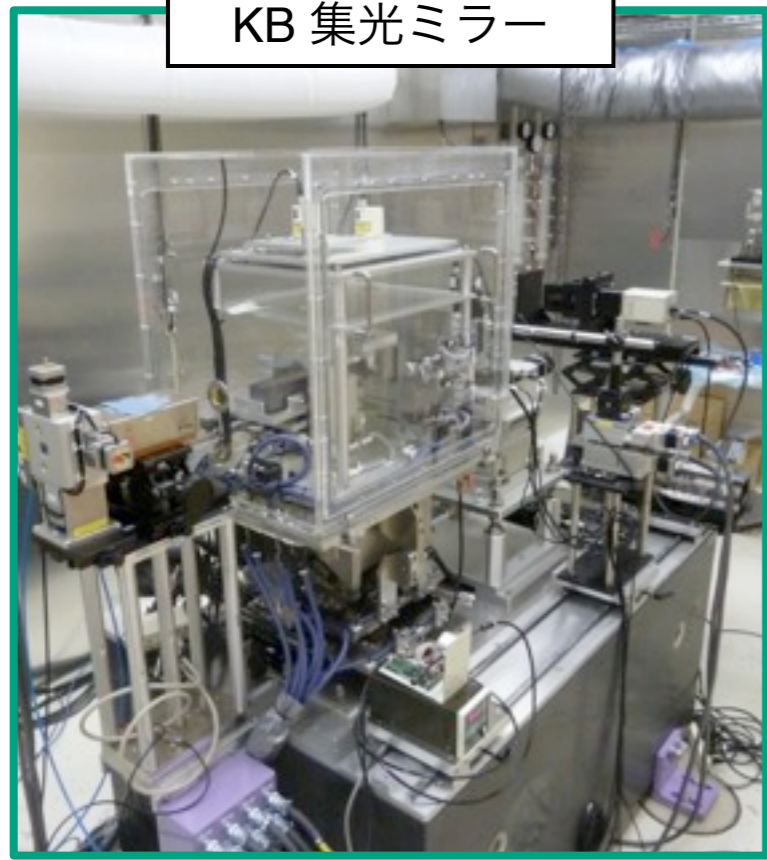


BL39XU X線ナノ分光ステーション

新設実験ハッチ
(光源から76 m、精密空調)



実験ハッチ2
ナノ分光ステーション

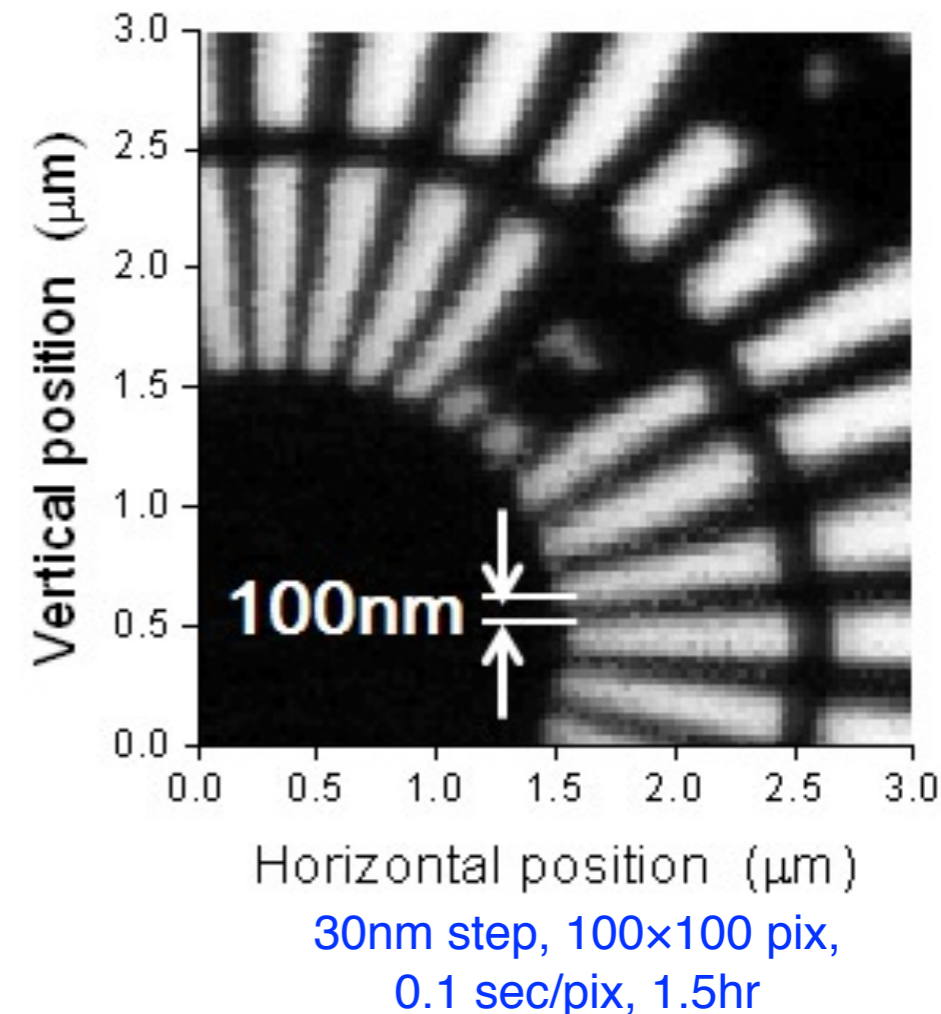
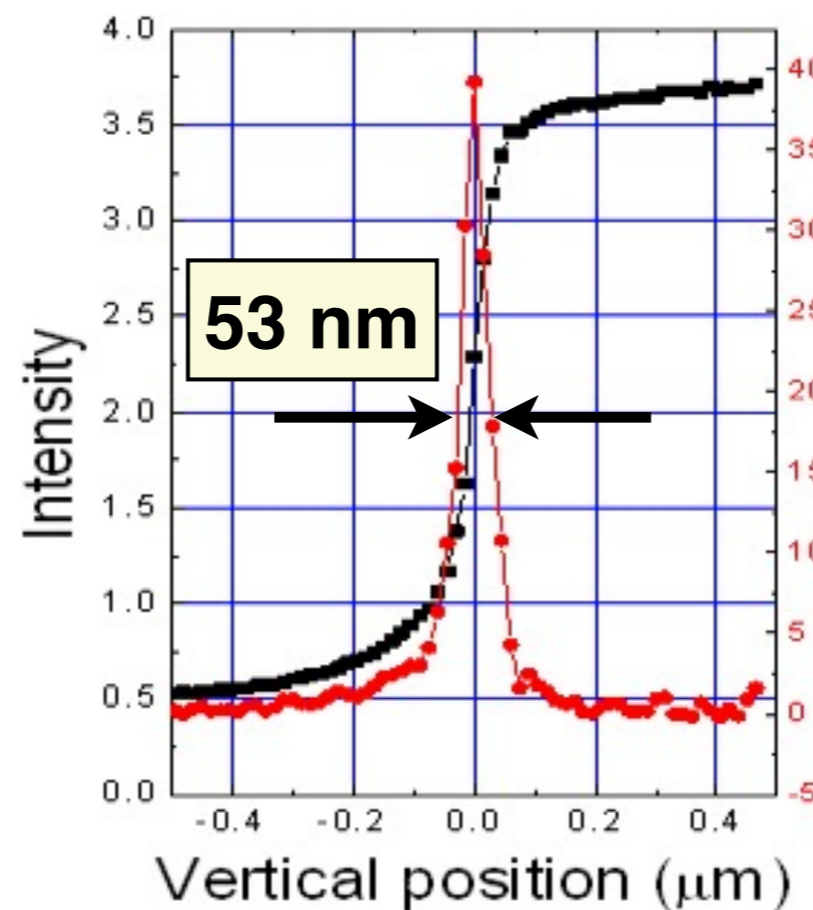
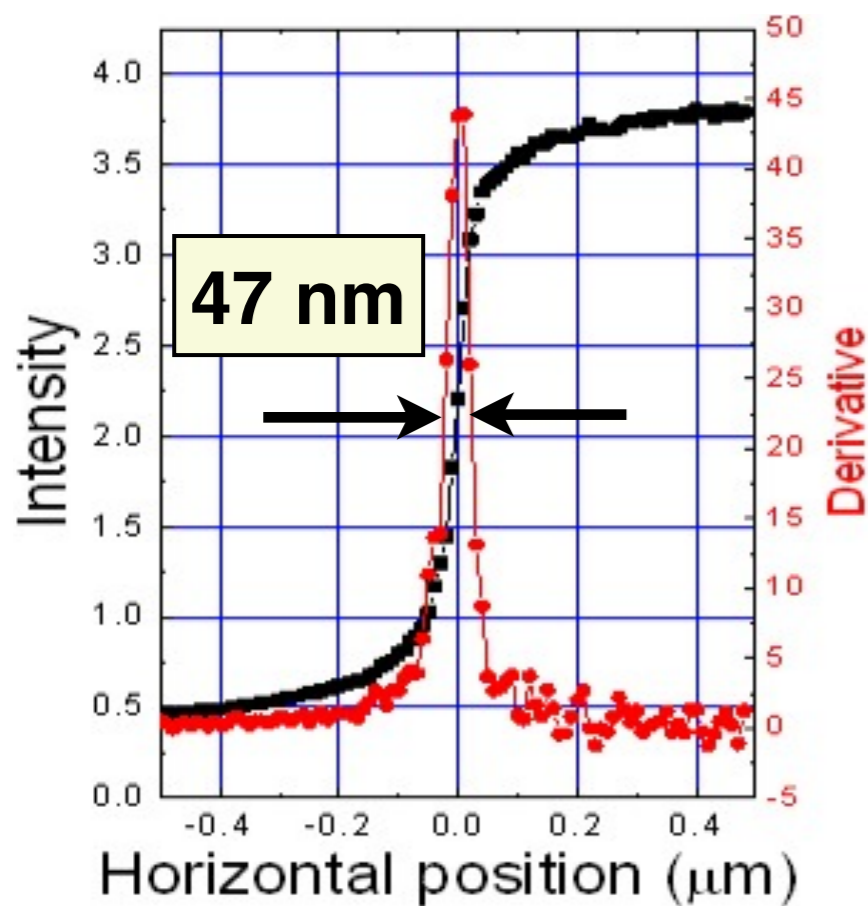


SPring-8 BL39XU

集光X線ビーム

	高分解能モード	高フラックスモード
X線エネルギー	5~15 keV	
ビームサイズ (typical)	100(V)×100(H) nm	300(V)×250(H) nm
光子フラックス*	6.2×10^9 photons/s	1.7×10^{12} photons/s

*values at 11.56 keV



X線ナノ分光ステーションで可能となる測定

100 nm 空間分解能でのXAFS、XMCD 測定

ナノXAFS

XAFSの二次元マッピング

化学状態、結合状態、対称性等
の空間分布

局所XANES, 局所EXAFS

ナノ構造をもつ試料上の特定部位
単一ナノ粒子等の構造解析

ナノXMCD

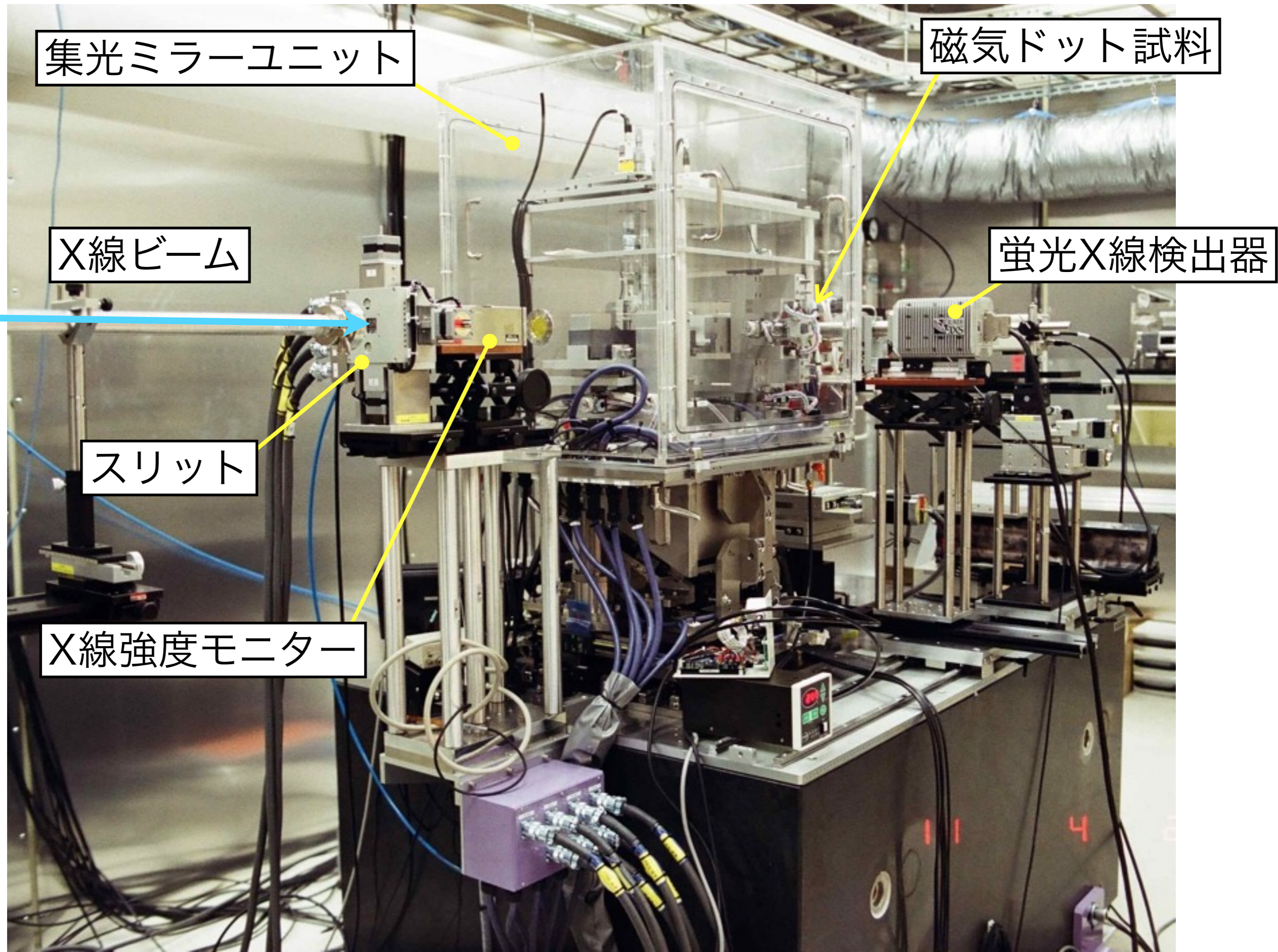
XMCDマッピング

元素選択的磁気イメージング
バルク磁化
外部磁場下 (< 2.2 T)

局所XMCD, 元素別磁化曲線

単一磁気デバイス素子の解析
磁性粒を特定した磁気解析

実験装置



集光ミラーユニット

磁気ドット試料

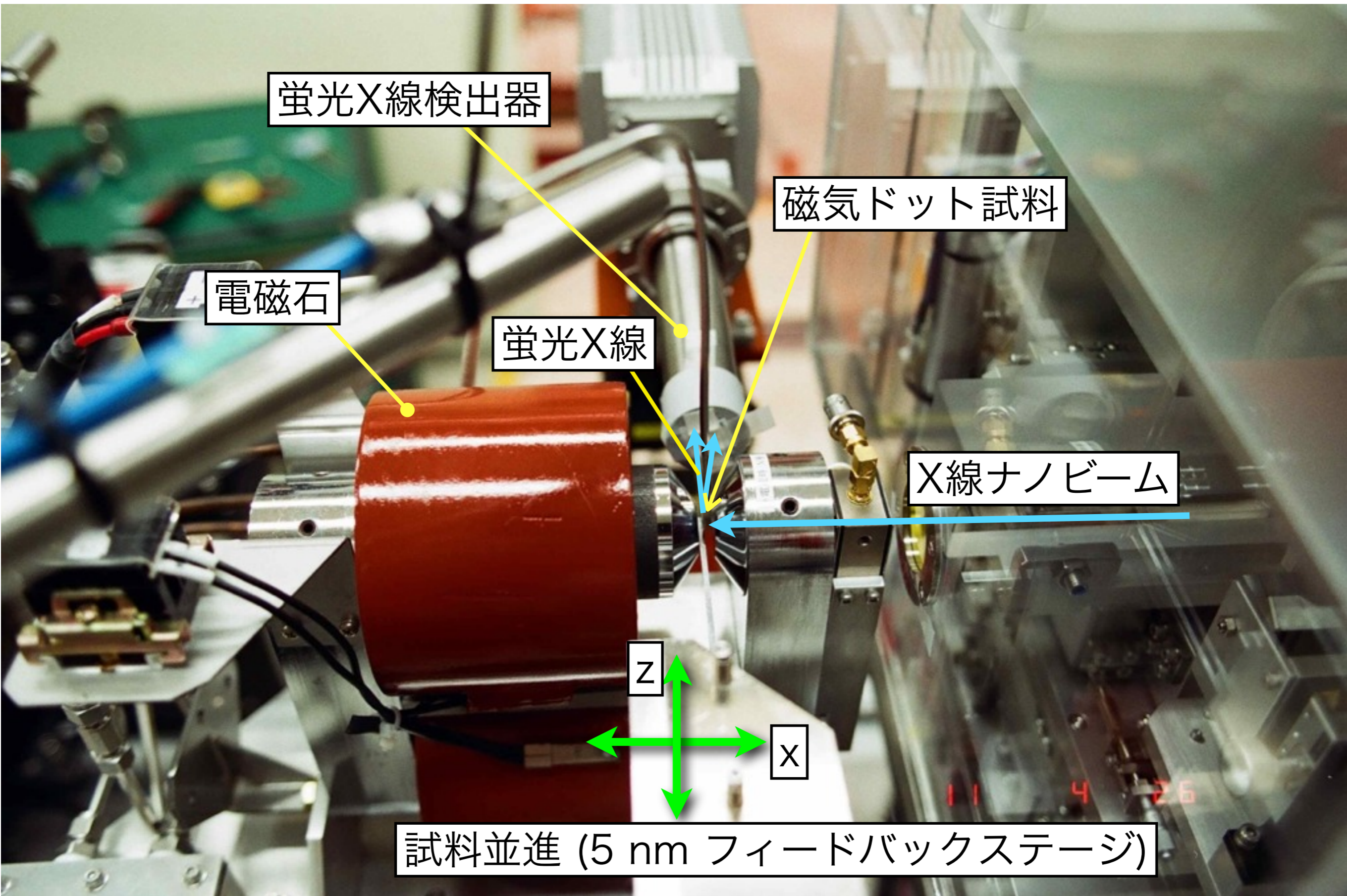
X線ビーム

蛍光X線検出器

スリット

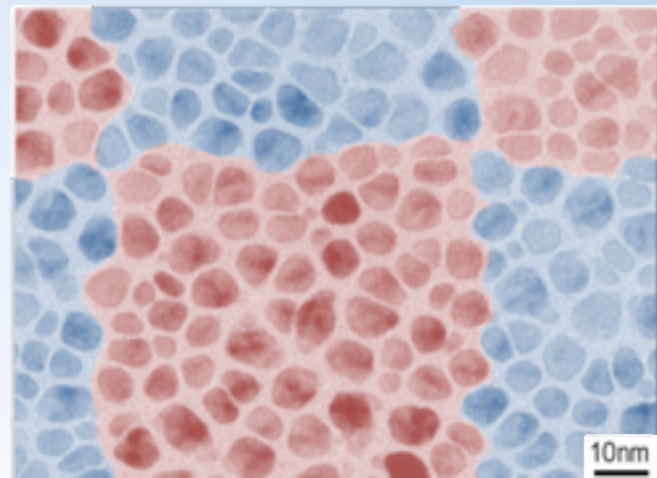
X線強度モニター

実験装置 試料まわり

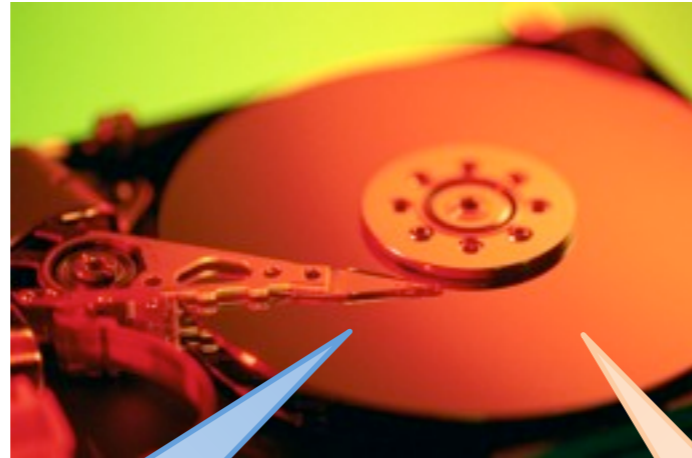


次世代テラビット磁気記録：ビットパターン媒体

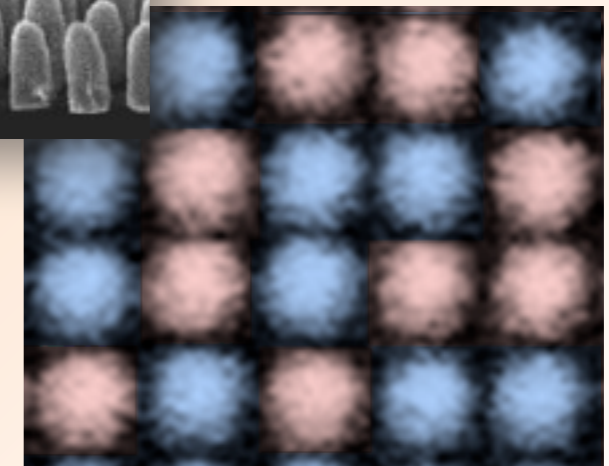
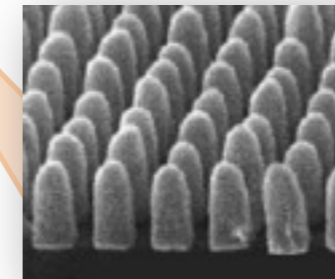
従来：グラニューラー媒体



1 : 上向き磁化
0 : 下向き磁化



ビットパターン媒体 (BPM)
磁性膜をナノドットに加工

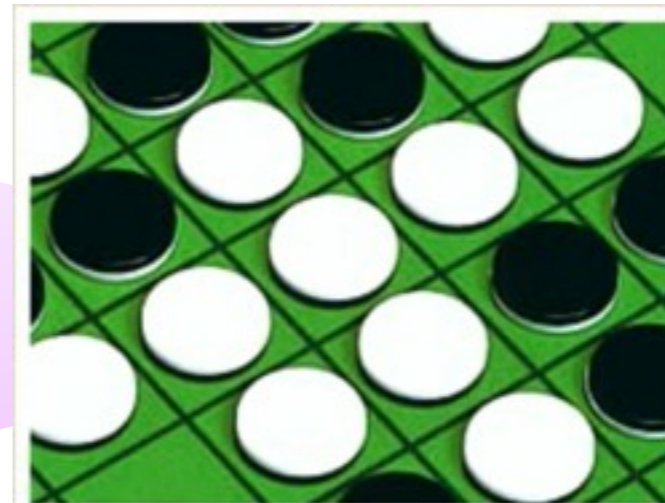


1 : 上向き磁化
0 : 下向き磁化

次世代超高密度記録
 $\gg 1 \text{ T bit/inch}^2$

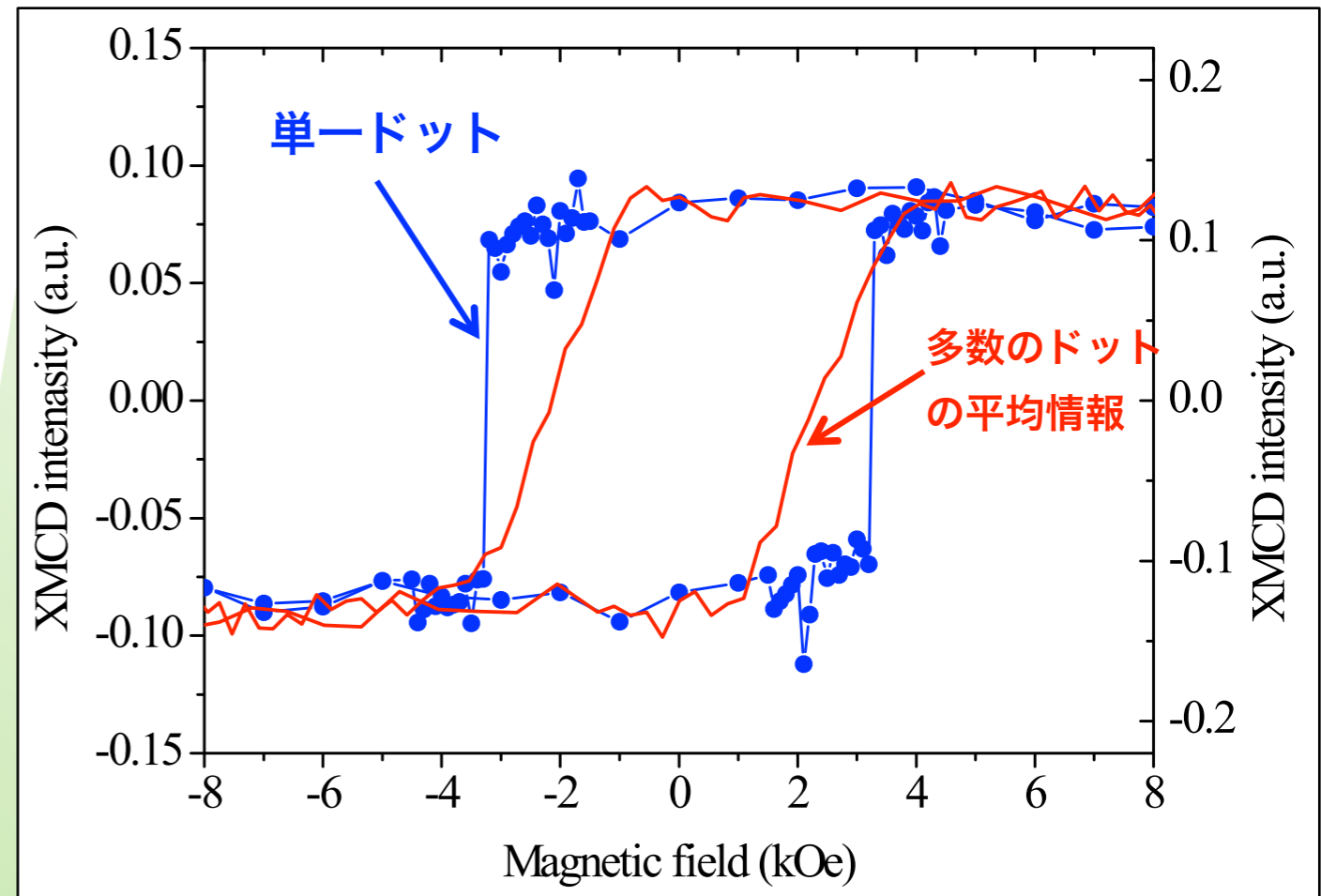
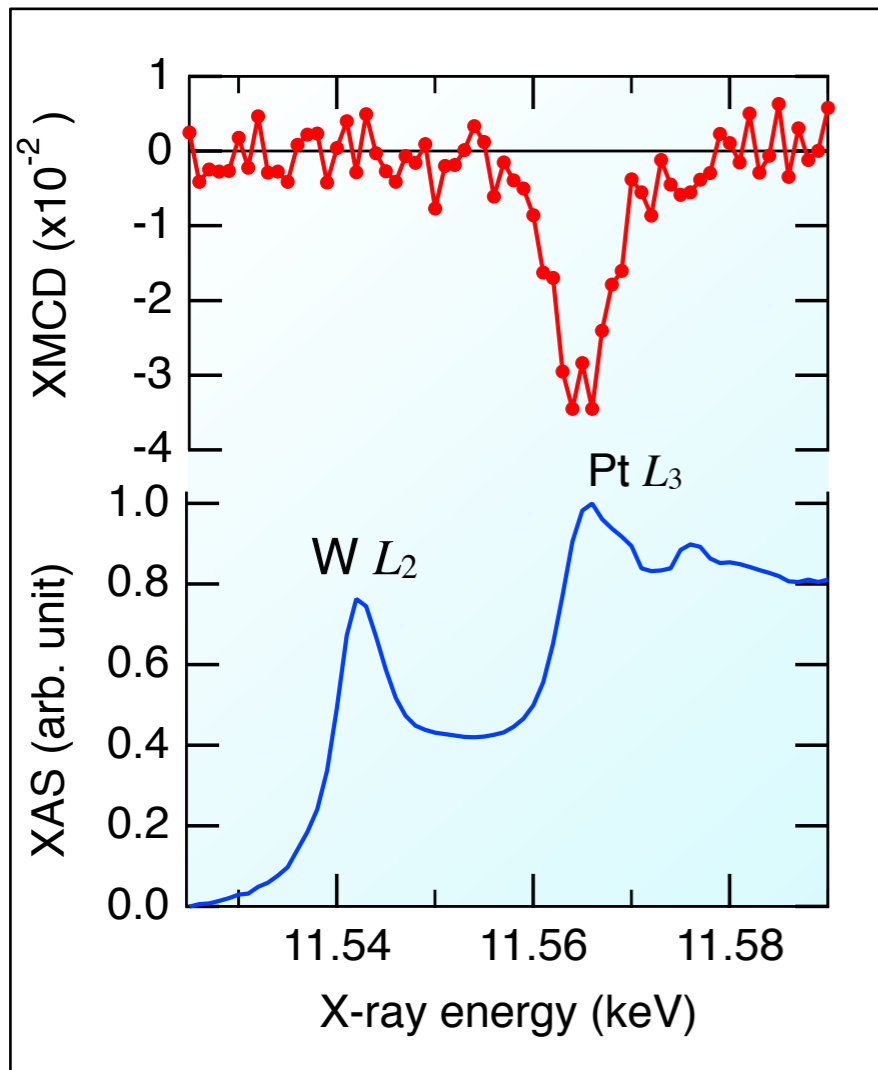


個々の磁気ドットの磁気特性
磁化反転過程？



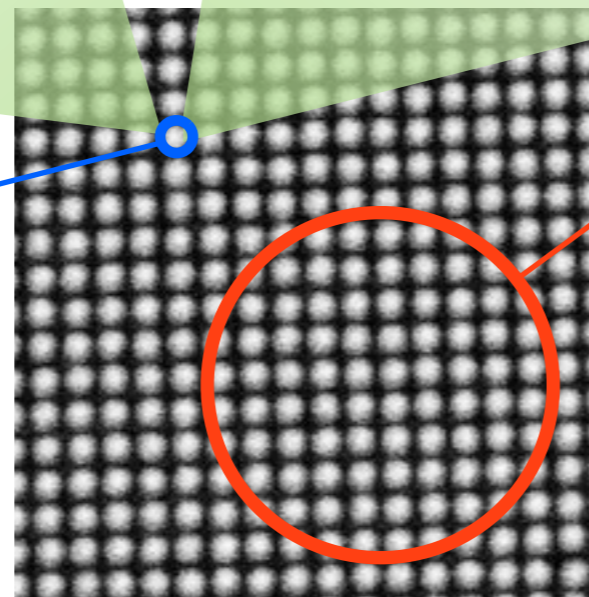
単一磁気ドットのXMCD磁化測定

ナノXMCDによって、単一磁気ドットの急峻な磁化反転過程が明らかに

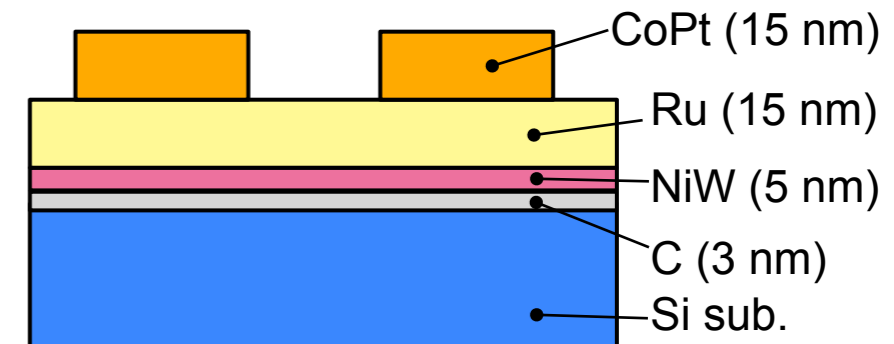


300 nm 集光ビーム
(新設ステーション)

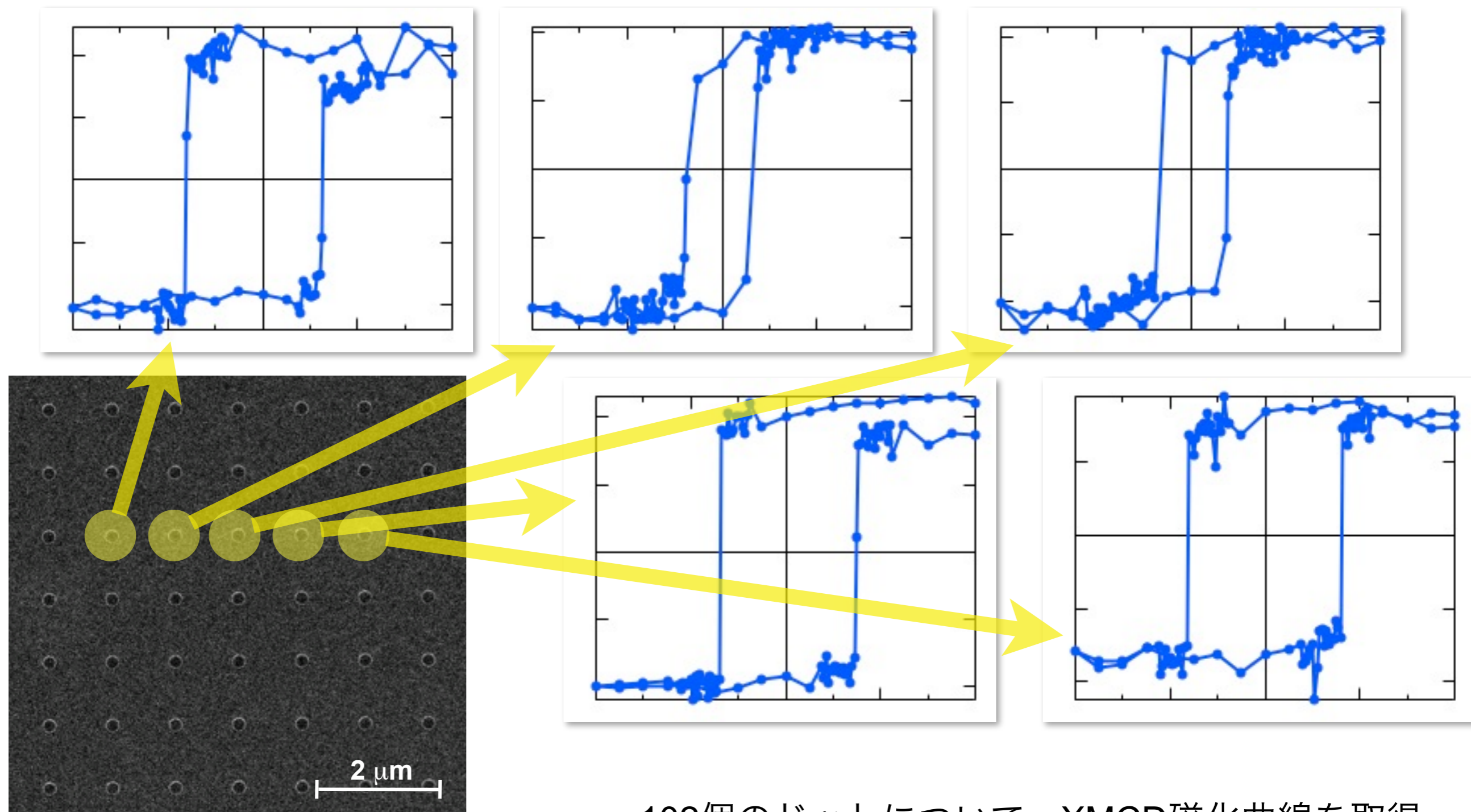
ビットパターン媒体：
Co₈₀Pt₂₀ 磁気ドット
($\phi 200$ nm, $t = 15$ nm)



マイクロビーム
(既存の集光ミラーによる結果)



X線ビーム位置を走査→つぎつぎにドットを測定

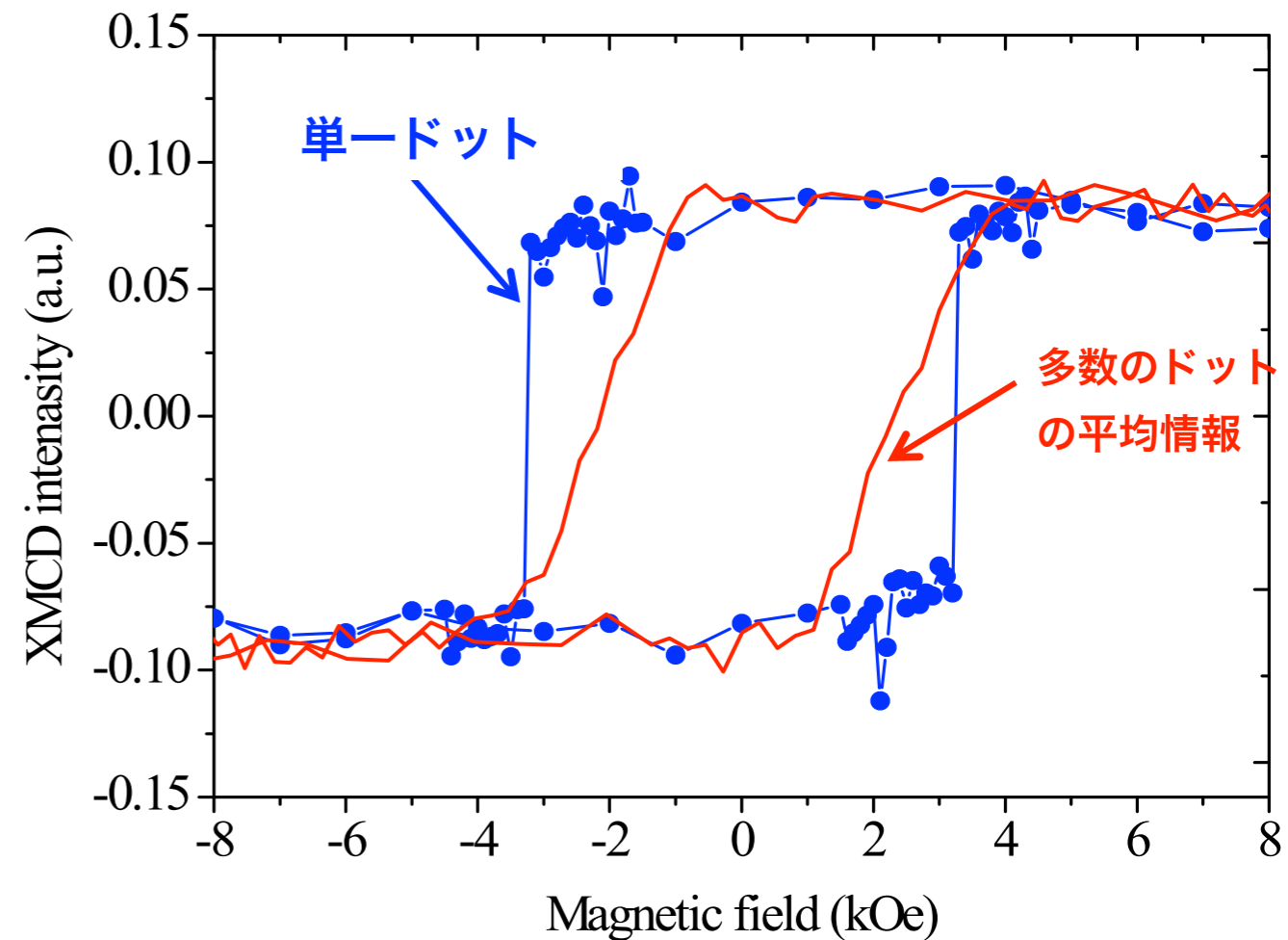
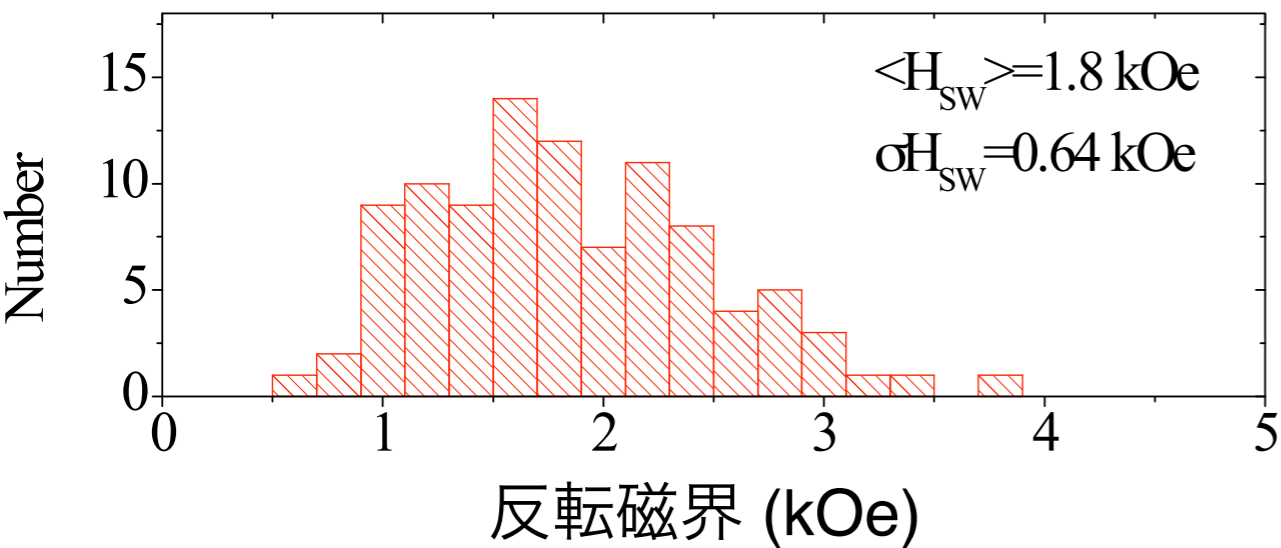
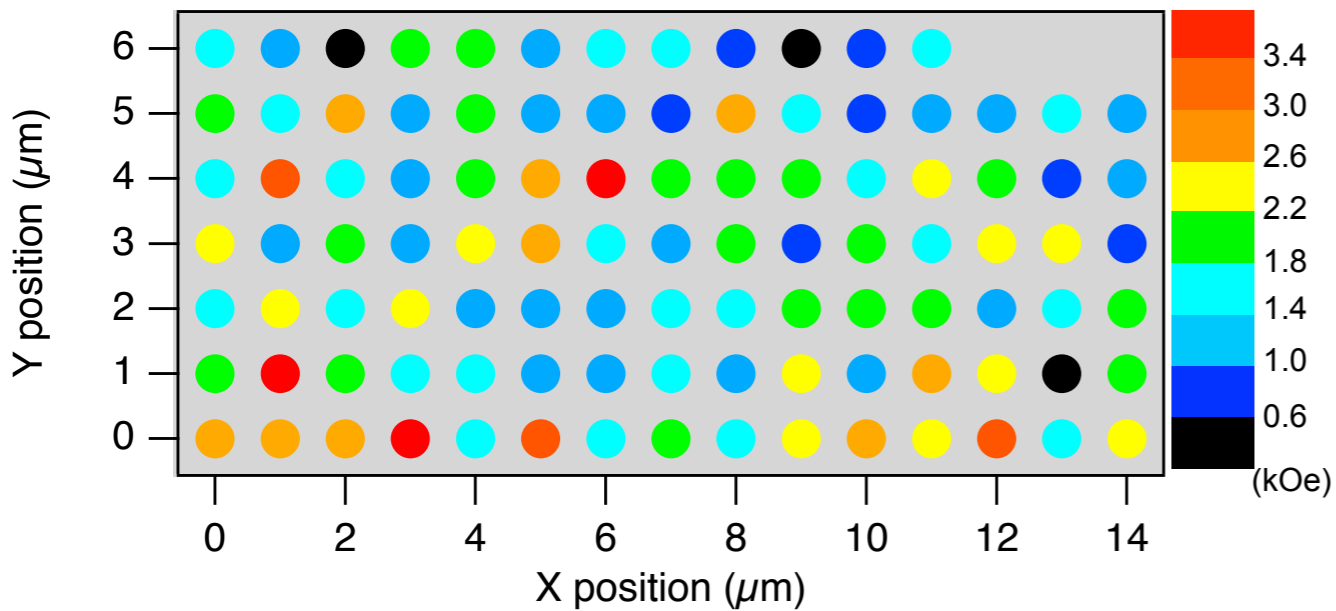


102個のドットについて、XMCD磁化曲線を取得

測定時間: 30分/ドット

多数ドットについて、個別の磁気特性を評価

ドットごとの反転磁界の分布

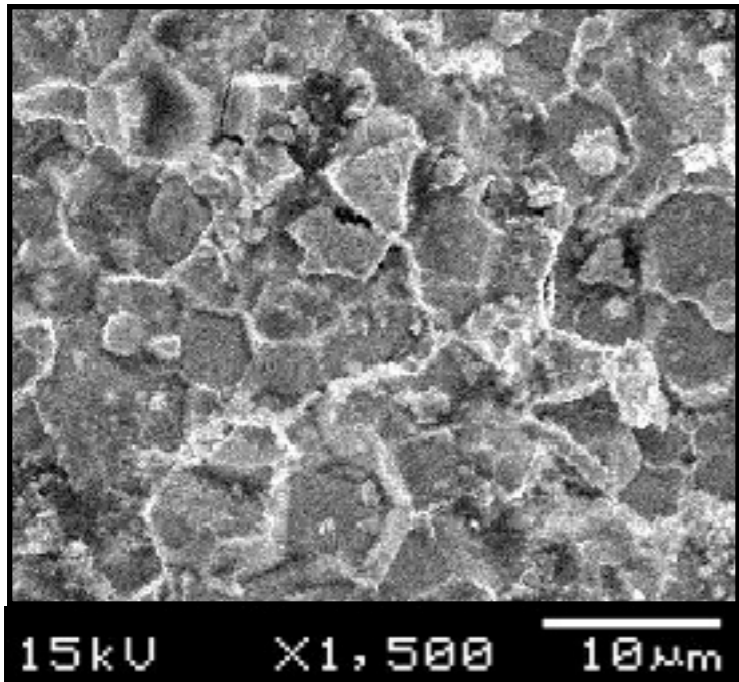


直径200 nm の磁気ドットの磁気特性を個別に評価 → 統計解析

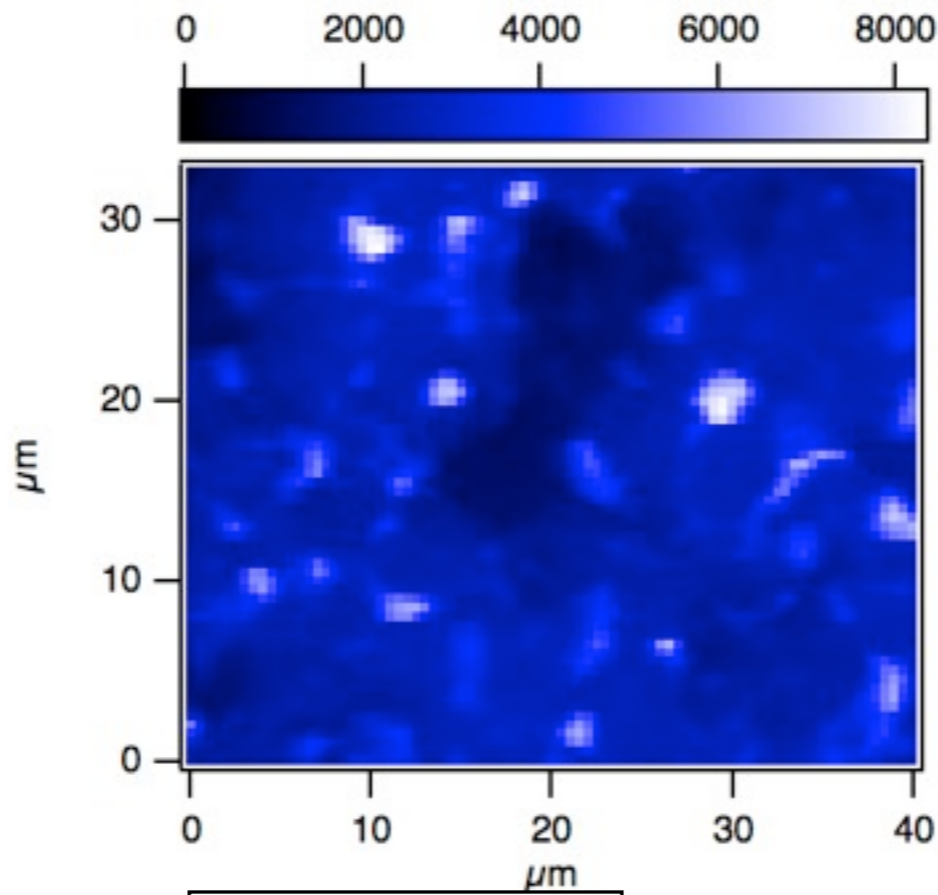
磁気特性と、ドット形状・直径、配向性との相関を調査

Nd₂Fe₁₄B 焼結磁石: 元素・化学状態・磁気イメージング

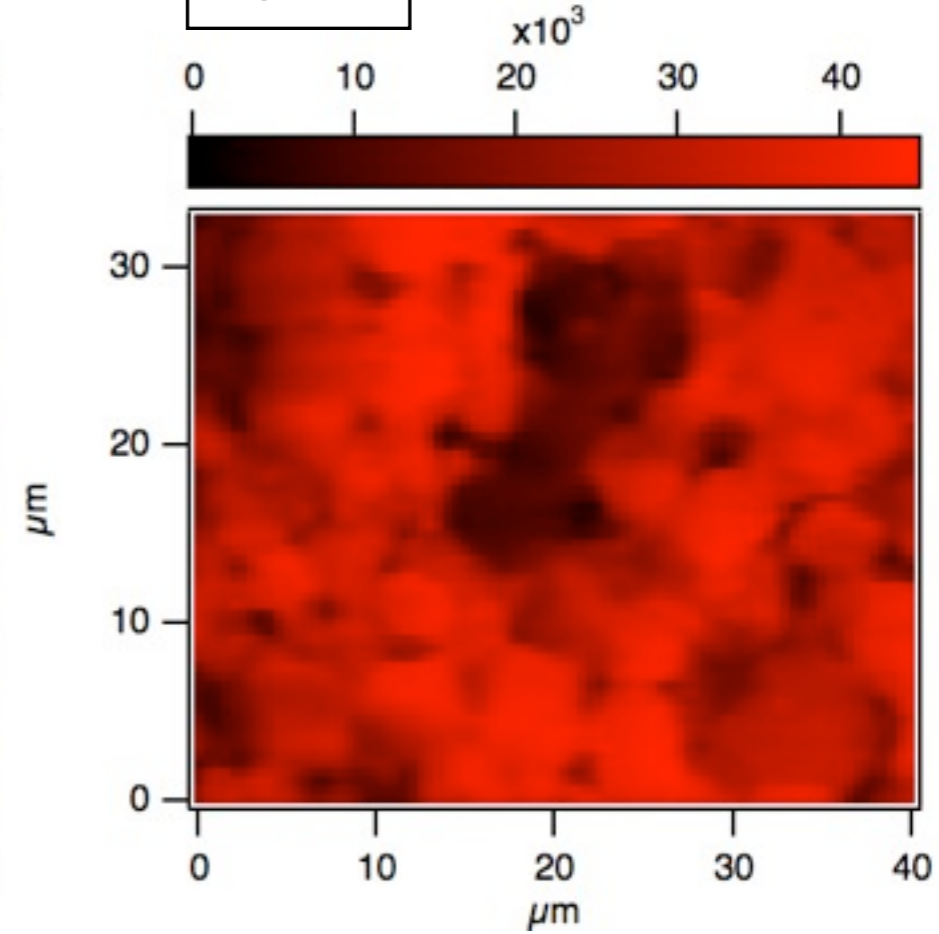
SEM像
(破断面)



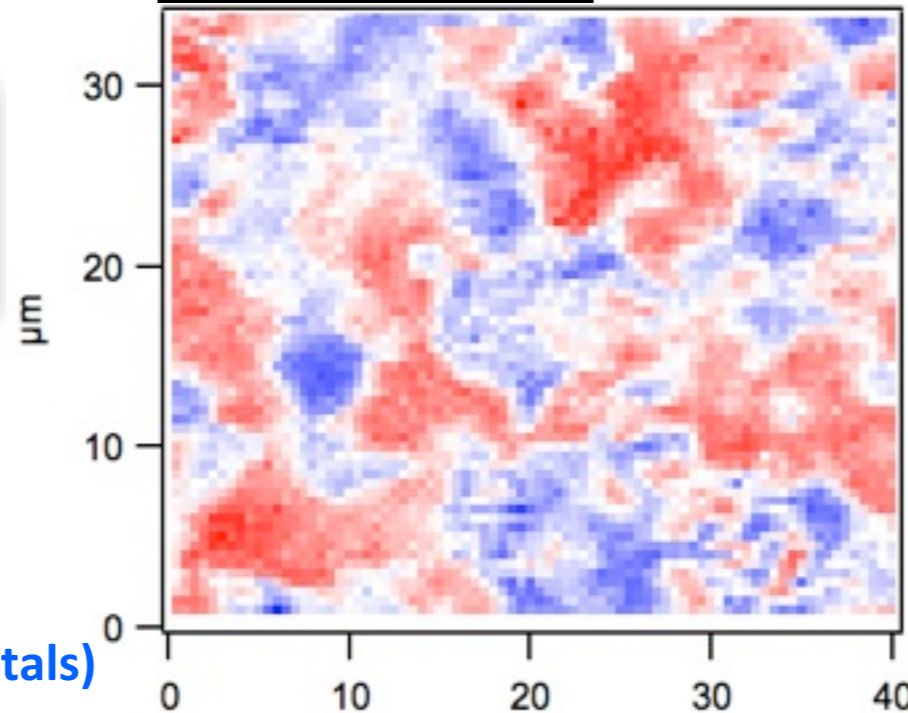
Nd Lβ



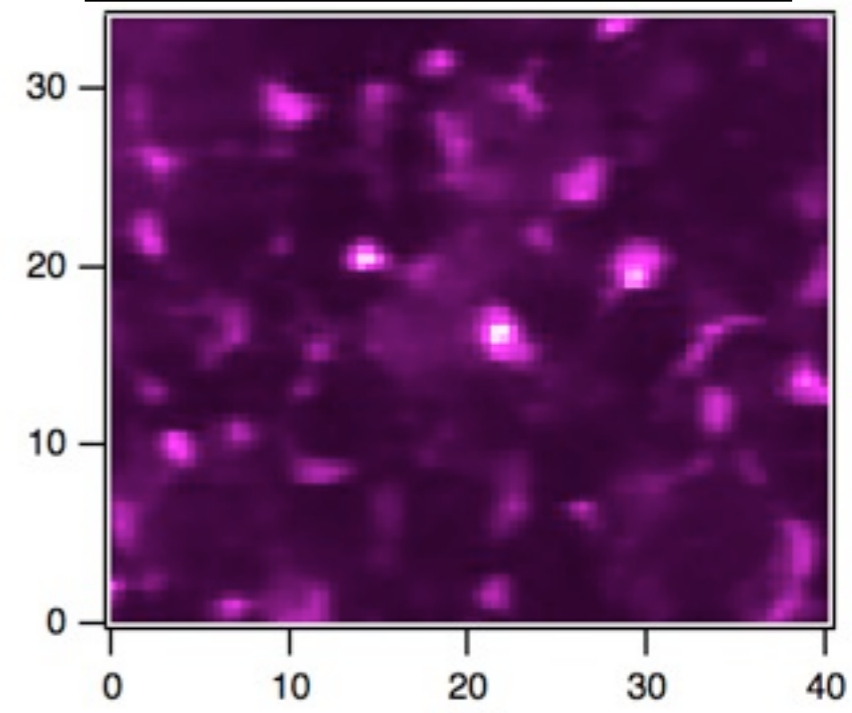
Fe Kα



Nd L₂ XMCD



元素マップ: Nd Lβ/Fe Kα

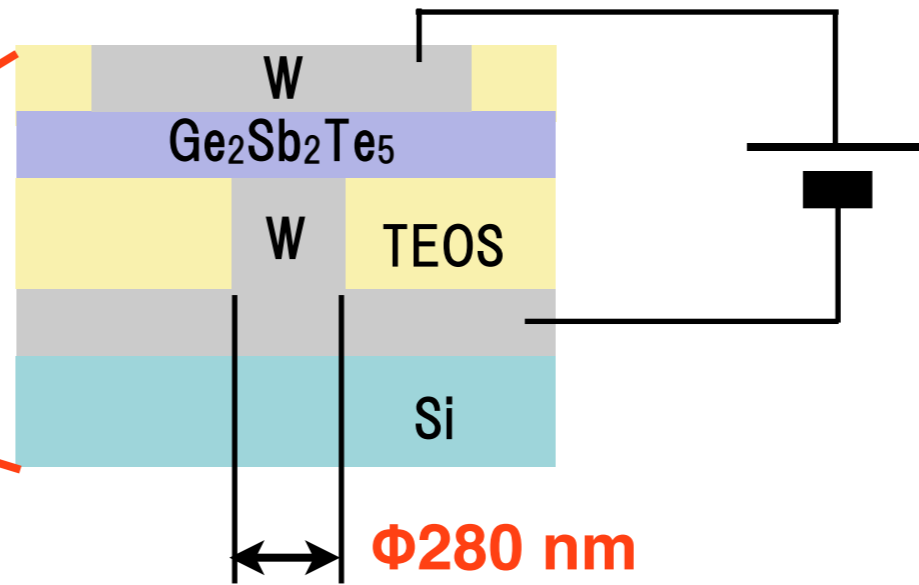
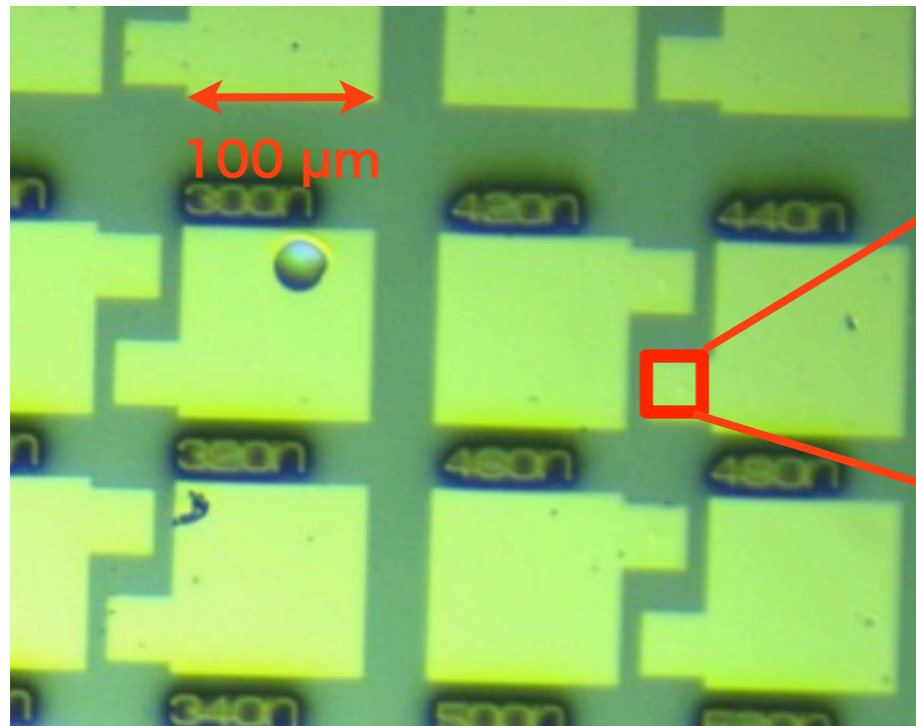


走査型XMCD像

→バルク試料の磁区構造

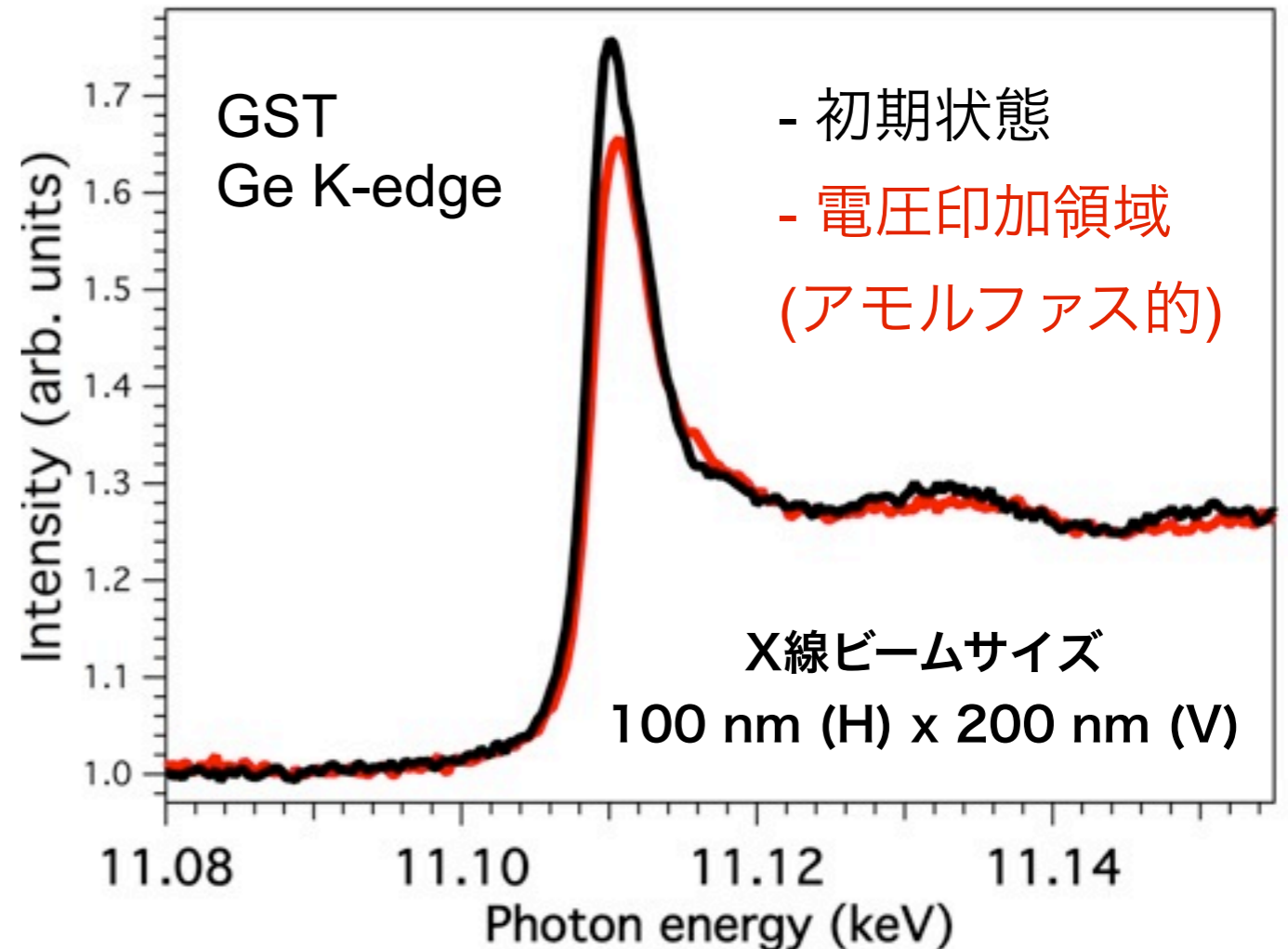
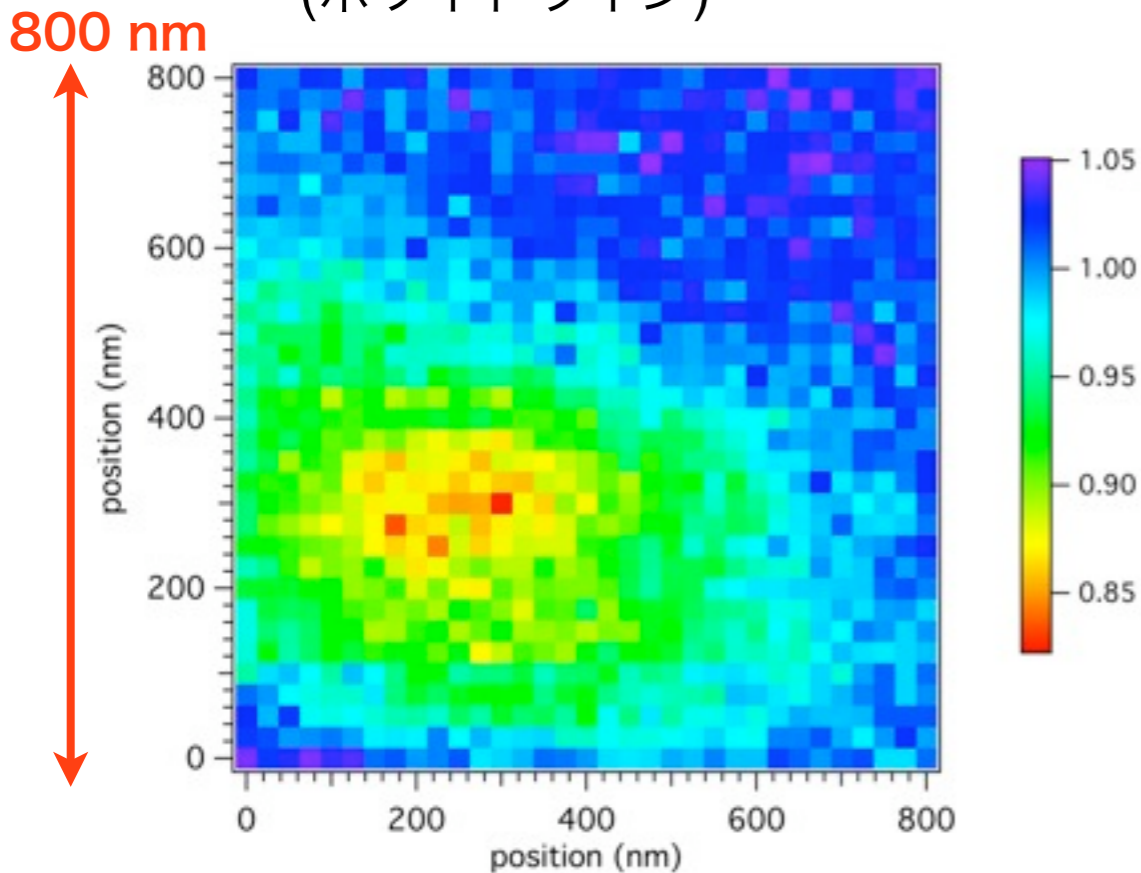
相変化メモリデバイス (P-RAM) のナノXAFS解析

P. フォンス (産総研)



electrically switched cell, 280 nm device

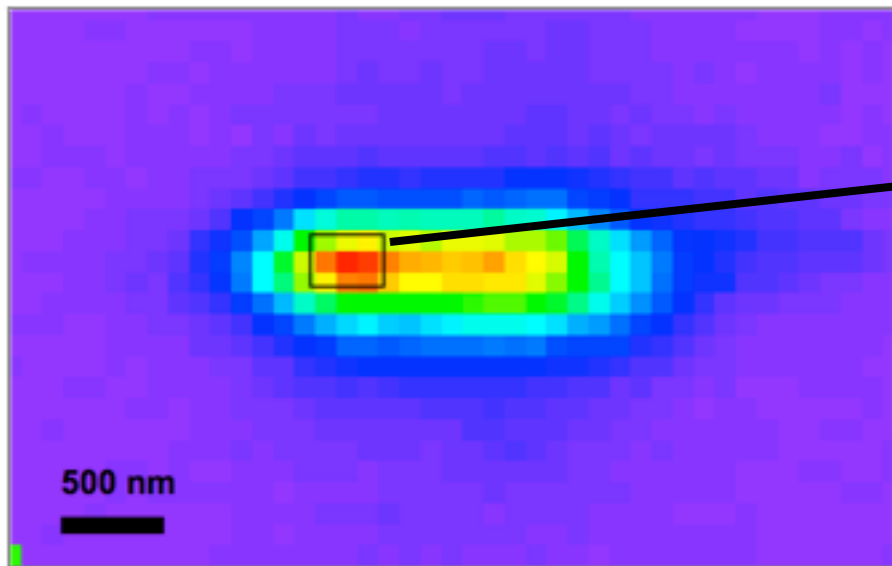
蛍光X線マップ at 11.111 keV
(ホワイトライン)



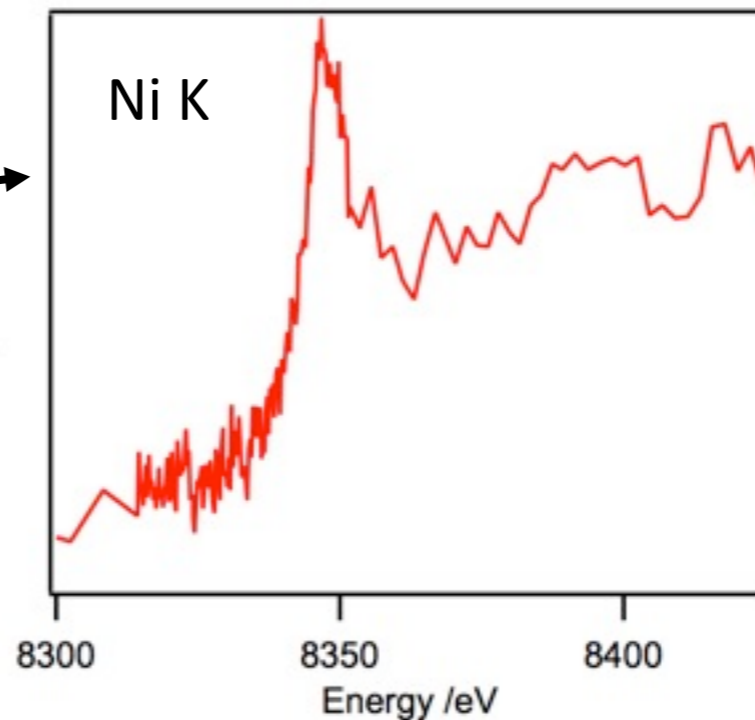
NiO_x/Ce₂Zr₂O 触媒単粒子のXAFS解析

M. Tada, N. Ishiguro (IMS)

2D map of Ni K α fluorescence



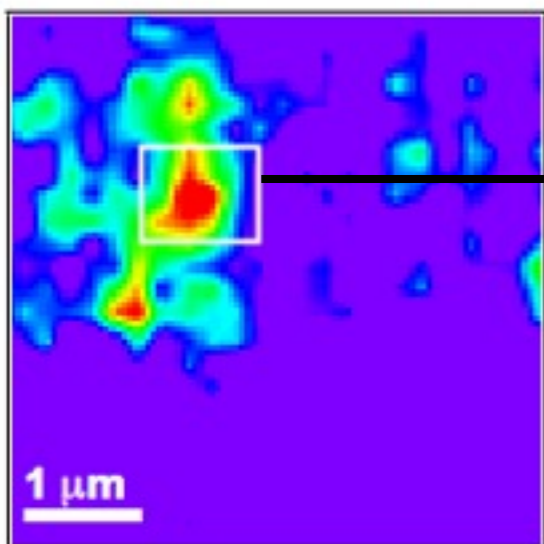
XANES of the selected part of a catalyst particle



Sample:
NiO_x/Ce₂Zr₂O_y catalyst
particle
Particle size:
750 \pm 360 nm (SEM)
X-ray beam size:
0.35 (h) x 0.25 (v) μm
Acquisition time: **13 min**

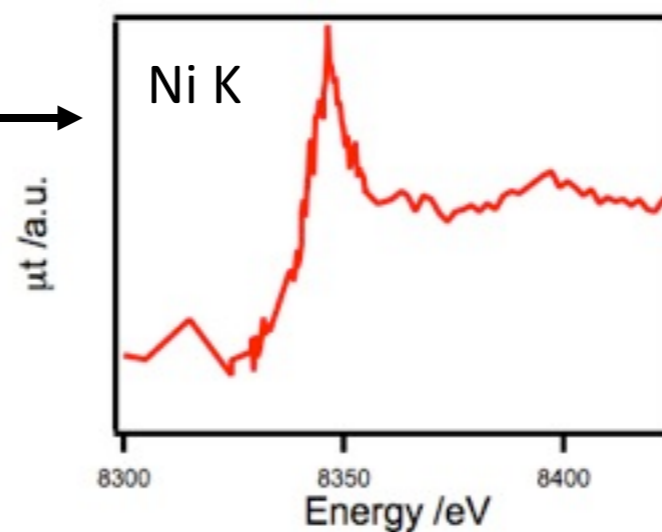
Previous results using a micro beam

2D map of Ni K α fluorescence



Boundary of the particle unclear

XANES of the whole part of a particle



beam size:
1.0 (h) x 0.8 (v) μm
Acquisition time: **45 min**

M. Tada et al, PCCM 13, 14910 (2011)

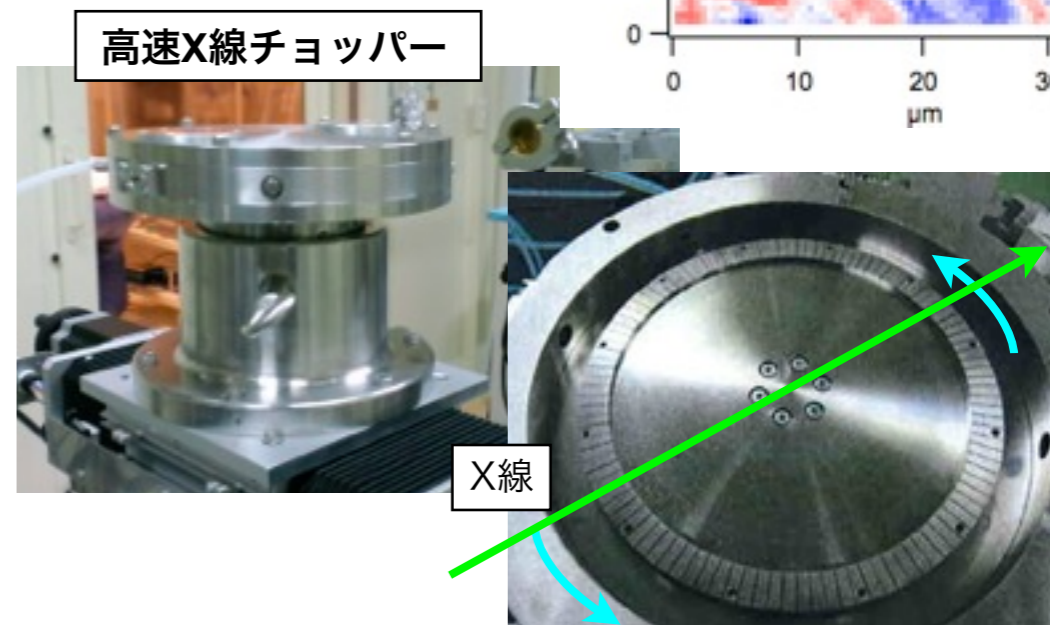
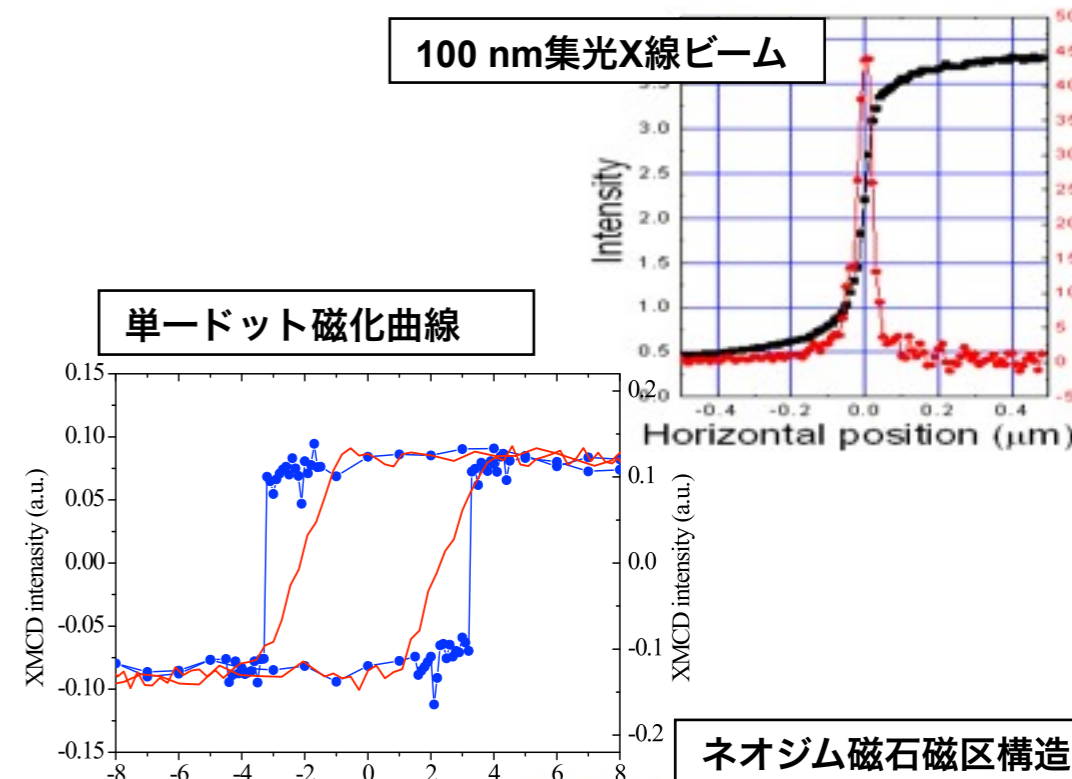
まとめ：SPring-8におけるナノビームX線磁気解析

ナノXMCD磁気解析

- SPring-8 BL39XUにおいて、サブミクロン集光ビームによるXAFS, XMCDステーションを整備
- ダイヤモンド移相子による偏光制御と併用可
- 100~300 nm 空間分解能でのXAFS, XMCD分光測定を実現

今後の開発課題

- 高速X線チョッパーの開発・利用
 - 観測可能な時間領域を拡大, 効率化
- 蛍光XAFSによる深さ分解測定
- X線4D解析 (空間2次元 + 深さ方向 + 時間)



共同研究者



SPRING-8 BL39XU ナノビーム分光ステーション建設

河村直己, 水牧仁一郎, 寺田靖子, 宇留賀朋哉, 藤原明比古, 山崎裕史,
湯本博勝, 小山貴久, 仙波康徳, 竹内智之, 大橋治彦, 成山展照,
竹下邦和, 木村洋昭, 松下智裕, 古川行人, 大端 通, 後藤俊治,
山本雅樹, 高田昌樹, 石川哲也 (以上 理研/JASRI)



JASRI



ナノX線ビーム利用研究

近藤祐治, 有明 順 (秋田産業技術センター)

J. Richter, P. Fons (産業技術総合研究所), 大沢仁志 (JASRI)

関澤央輝(電気通信大学), 石黒 志, 唯 美津木 (分子研)

西内武司 (日立金属), 宝野和博, 広沢 哲 (NIMS)



謝辞

- 平成21年度 文部科学省 「低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワークの整備事業」における「グリーン・ナノテク研究支援のための放射光分析基盤の整備」



- 文部科学省 元素戦略プロジェクト<拠点形成型> 「元素戦略磁性材料研究拠点」



- 科研費 基盤研究(B) 「放射光ナノビームによるビットパターン媒体の単一素子磁気解析」