

量子ビーム基盤技術開発プログラム シンポジウム (2010年2月25日)

軟X線の高速偏光制御による機能性材料の探究と創製

高エネルギー加速器研究機構 雨宮健太

東京大学 藤森淳

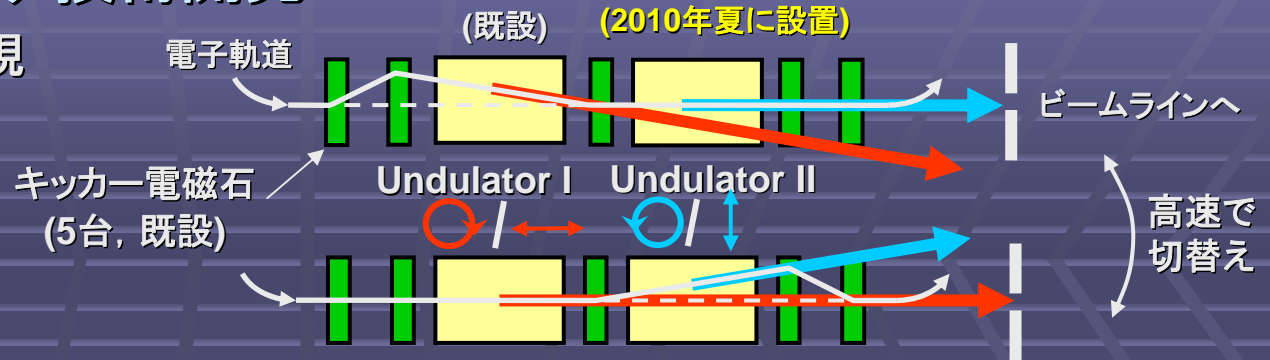
産業技術総合研究所 湯浅新治

慶應義塾大学 近藤寛

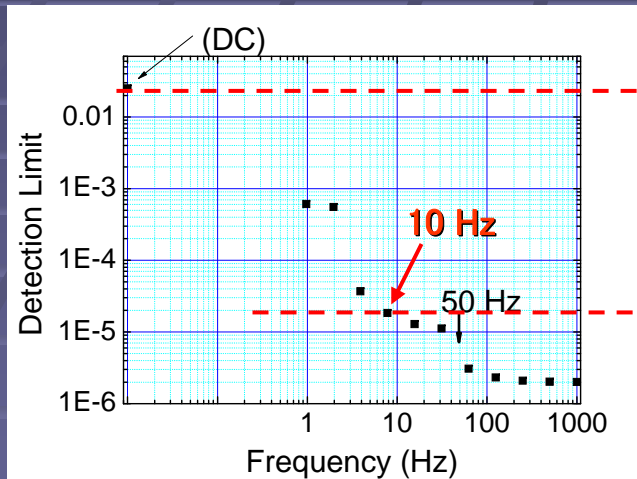
本プロジェクトが目指す技術開発

(1) 高速偏光スイッチングの実現

Photon Factory
BL-16A



(2) ロックイン法による極微小な二色性シグナルの検出



円二色性: 左右円偏光に対するシグナルの差
直流(DC)測定では 1%程度が検出限界

偏光の交流スイッチング

⇒ 10^{-4} – 10^{-5} の円二色性・線二色性の観測

スイッチング周波数: **10 Hzを確実に実現**

(3) 偏光依存リアルタイム位置分解分光法

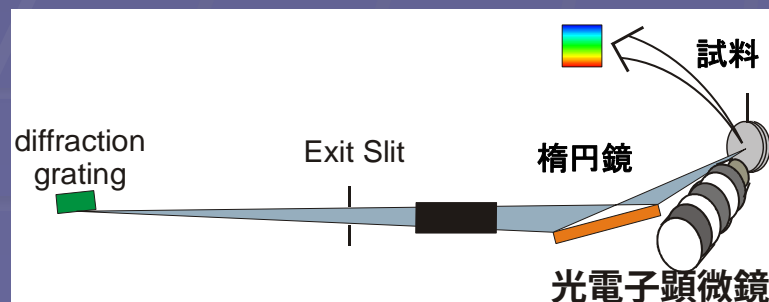
偏光スイッチングを活かした全く新しいアイデア

10 Hzのスイッチング ⇒ **100 msの間に2つの偏光で測定**
⇒ 高速現象における偏光依存性をリアルタイム追跡

波長分散型: 波長掃引せずに吸収スペクトルを測定

⇒ **一度のイベントでリアルタイム観察** (繰り返し不要)

光電子顕微鏡の利用 ⇒ **位置分解能 100 nm**



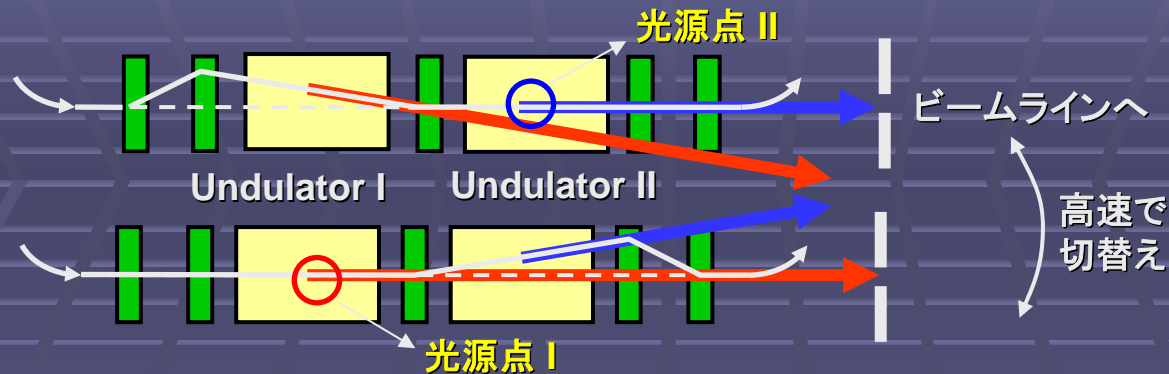
偏光スイッチング技術の開発

スピントロニクス材料の探求と創製

表面化学反応のリアルタイム追跡

高速偏光スイッチング技術の開発

—理想的な偏光スイッチングを目指して—



世界各地の放射光施設で採用 (SPring-8, DIAMOND, APS[検討中])

共通の問題点: 2つの偏光に対する光源点が異なる

⇒ エネルギー, 分解能, スポットサイズ, 位置, 強度を一致させることが困難

極微小な二色性シグナル検出には必須条件 ⇒ 光学系に独自の手法を導入

(1)スポットサイズと位置: サイズ調整スリットを設置

(2)強度: 2台のアンジュレータからの光の焦点が±200 mm違うことに着目
アパーチャーの開口で強度を調整

(3)エネルギー: 独立の補正電磁石を装備

(4)分解能: 出射スリットの移動で微調整

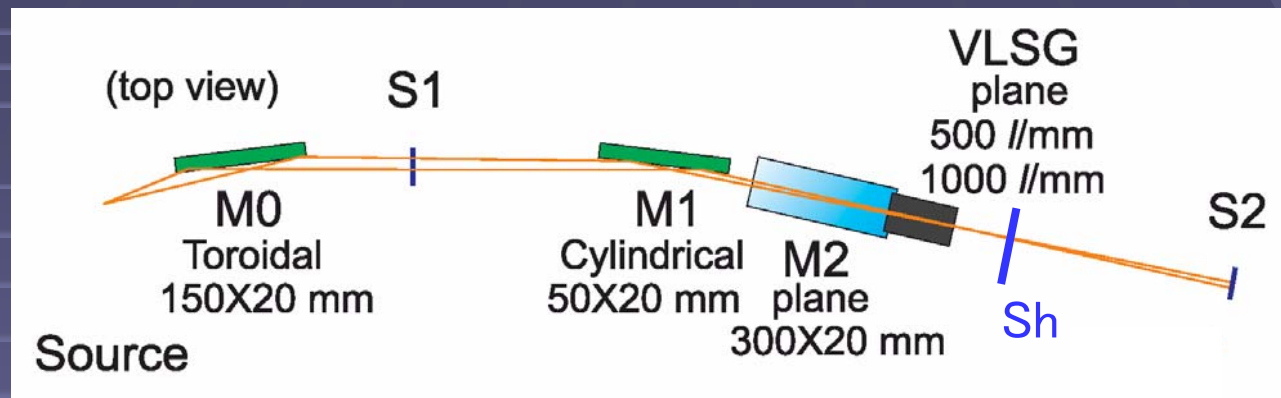
理想的な偏光スイッチングを目指して: (1) スポットサイズ

光源点の違い ⇒ 焦点位置の違い

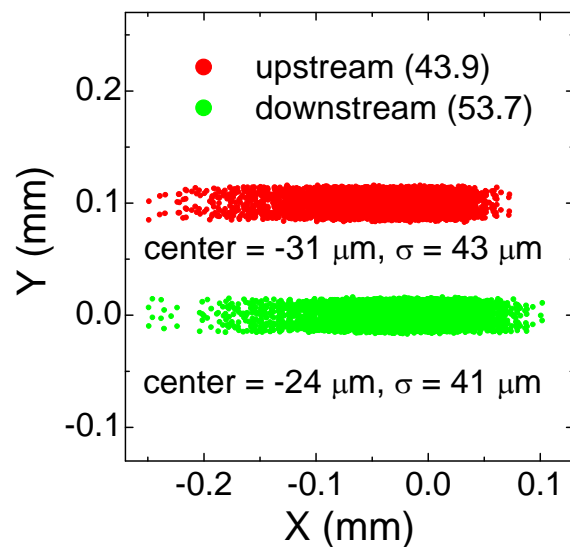
中間スリット(Sh)の導入

取り込み角の違い ⇒ 広がりの違い

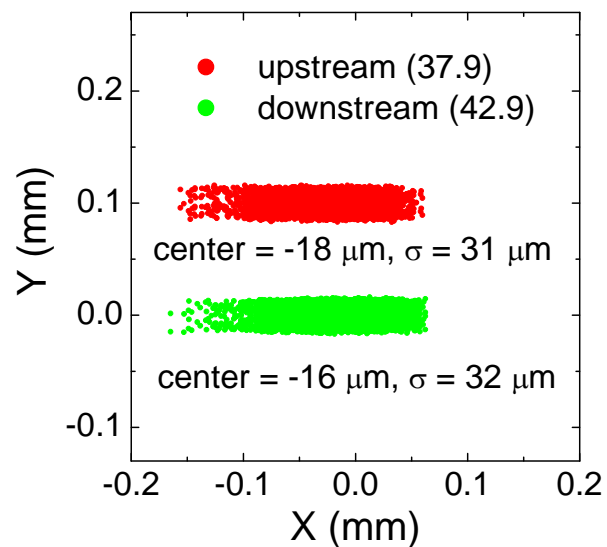
⇒ Shが「仮想光源」になる



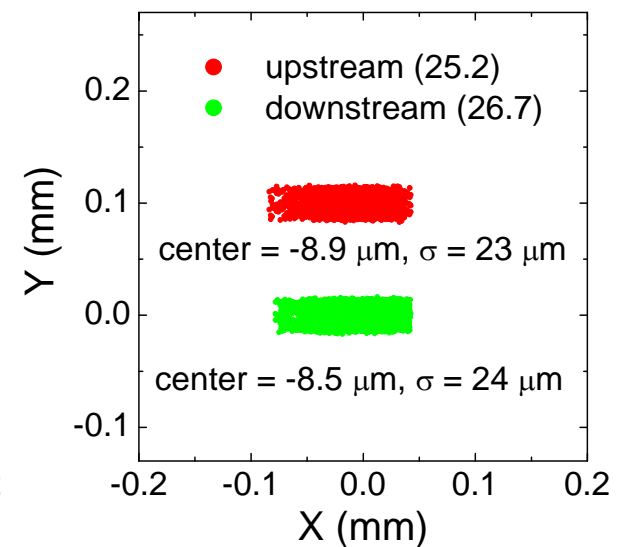
Sh: open



Sh = 750 μm

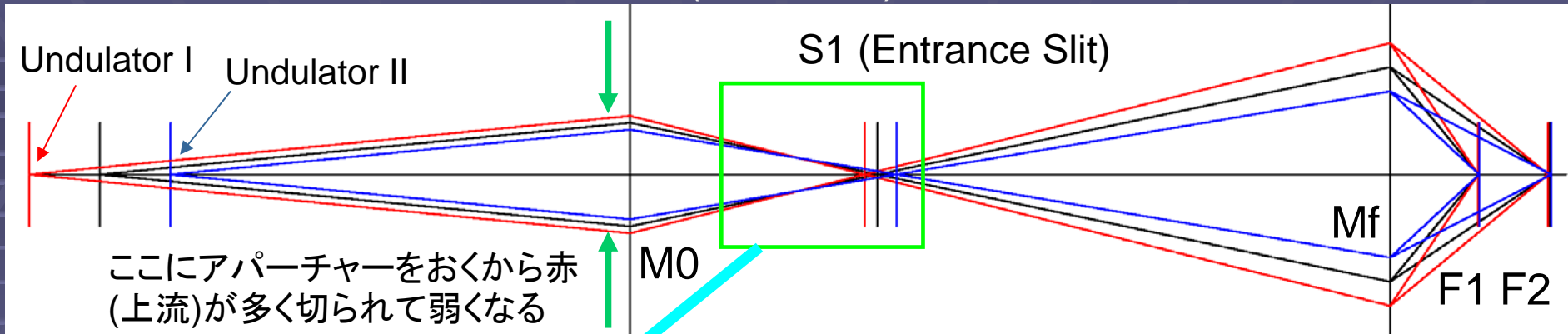


Sh = 500 μm



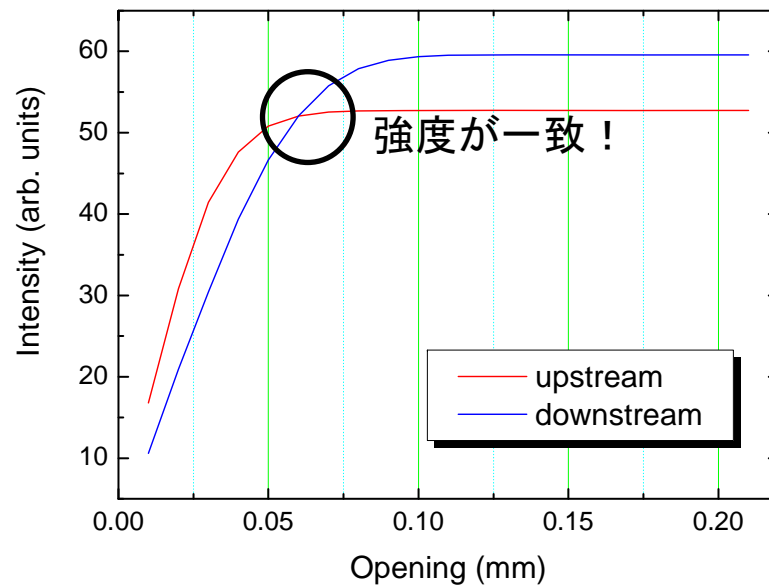
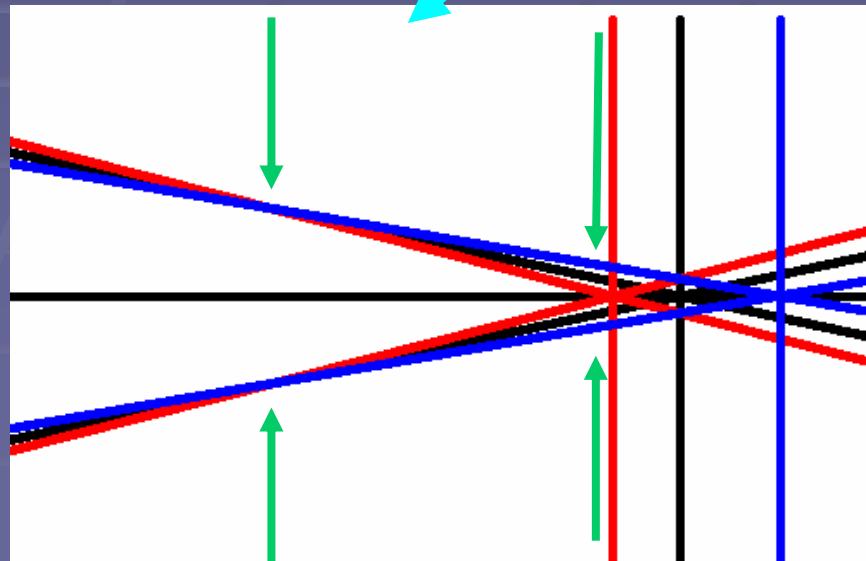
理想的な偏光スイッチングを目指して: (2) 光強度

「真の」0.2 mrad取り込み時の光路 (side view)



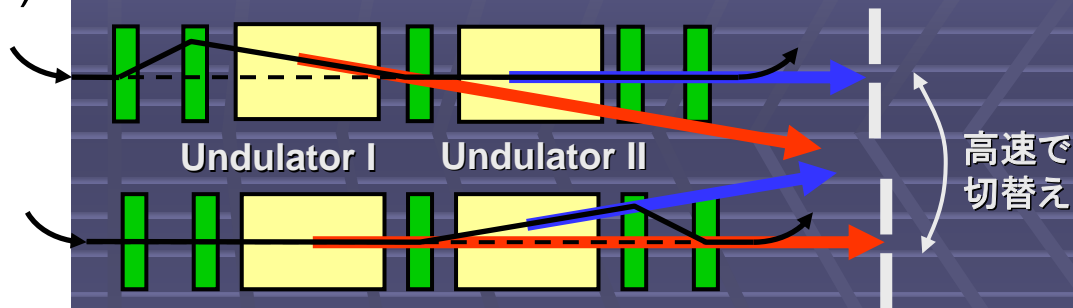
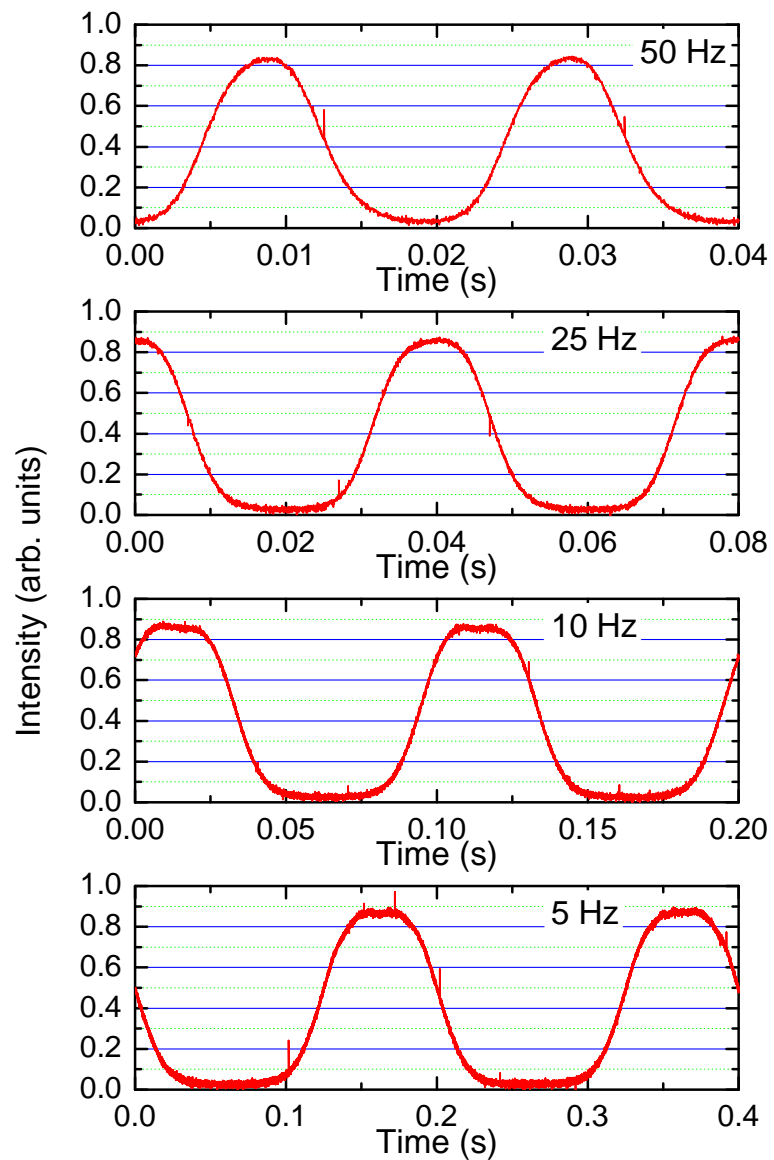
ここにおけば原理的には強度が等しい

ここにおけば青を優先的に切れる

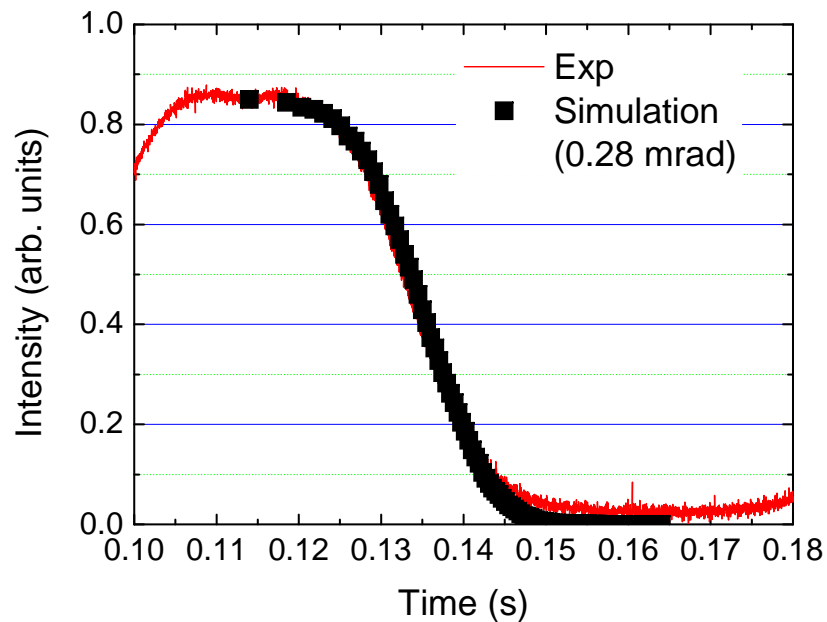


偏光スイッチングに向けたテスト

光強度の変化(Undulator I のみ)



計算値との比較



偏光スイッチング技術の開発

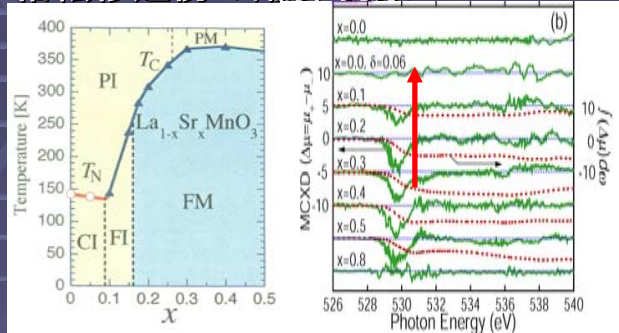
スピントロニクス材料の探求と創製

表面化学反応のリアルタイム追跡

スピントロニクス材料の探求と創製

強相関電子系物質

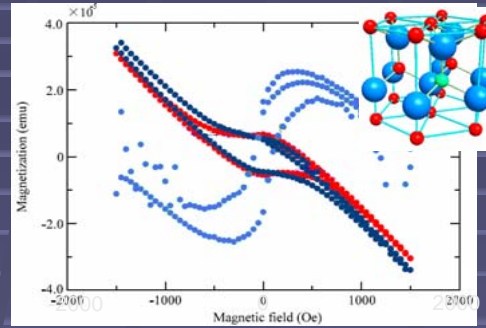
多様な物性, 複雑な相の競合
相転移近傍の臨界現象



T. Tokura (ed.), Colossal magneto-resistive oxides

希薄磁性半導体

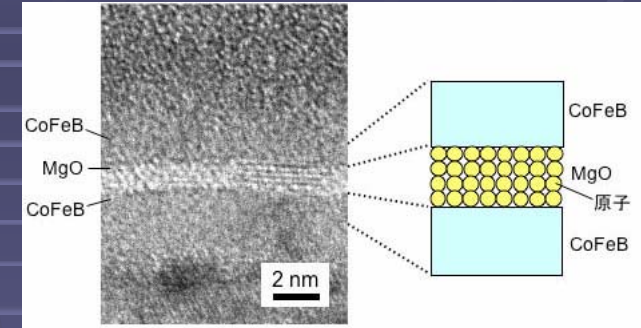
室温で強磁性が発現→応用へ
強磁性の起源, 異種サイトの寄与



H. Saeki, J. Phys. Cond. Matt. 46 (2004) S5533.

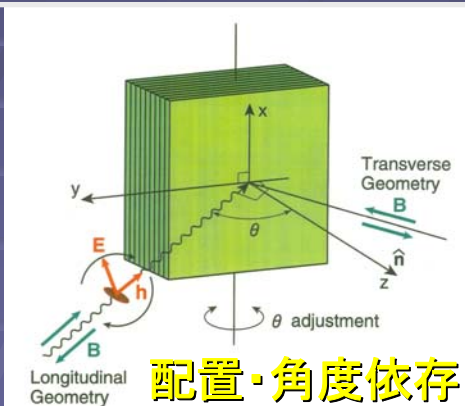
金属薄膜

トンネル磁気抵抗→デバイスに直結
界面の磁氣的・化学的状態



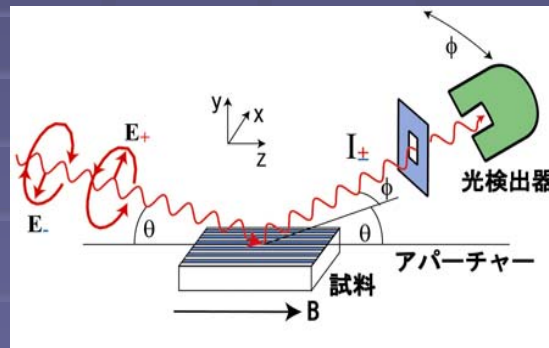
基礎的・萌芽的

実用デバイス



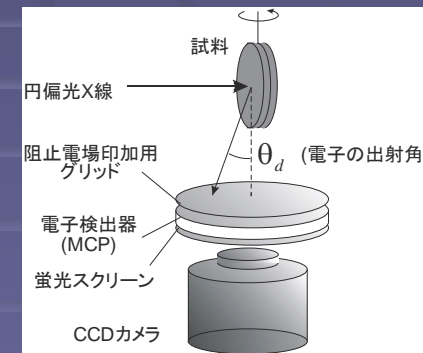
MCD(磁気円二色性)

元素選択的なスピン・軌道モーメント
の定量(異方性も含めて決定)



共鳴磁気散乱

元素・軌道選択性
nmオーダーの電荷・磁気秩序

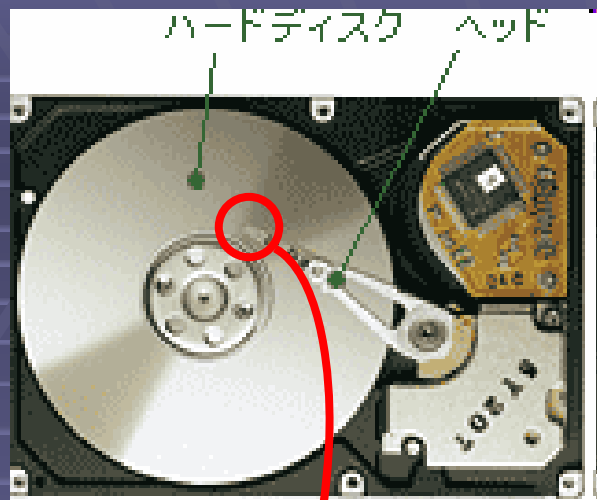


深さ分解MCD

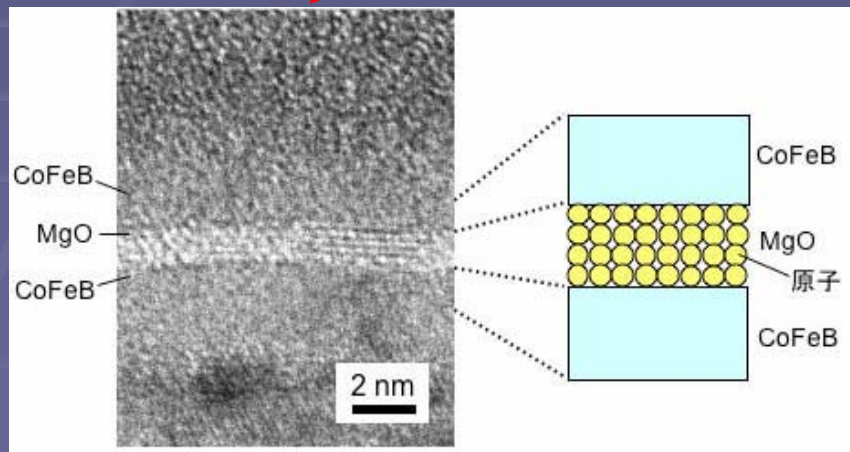
原子層レベルの深さ分解能
界面の磁性を直接観察

強力な実験手法 を駆使した磁性の解明
材料開発の豊富な経験と実績を活かした新奇物質の創製

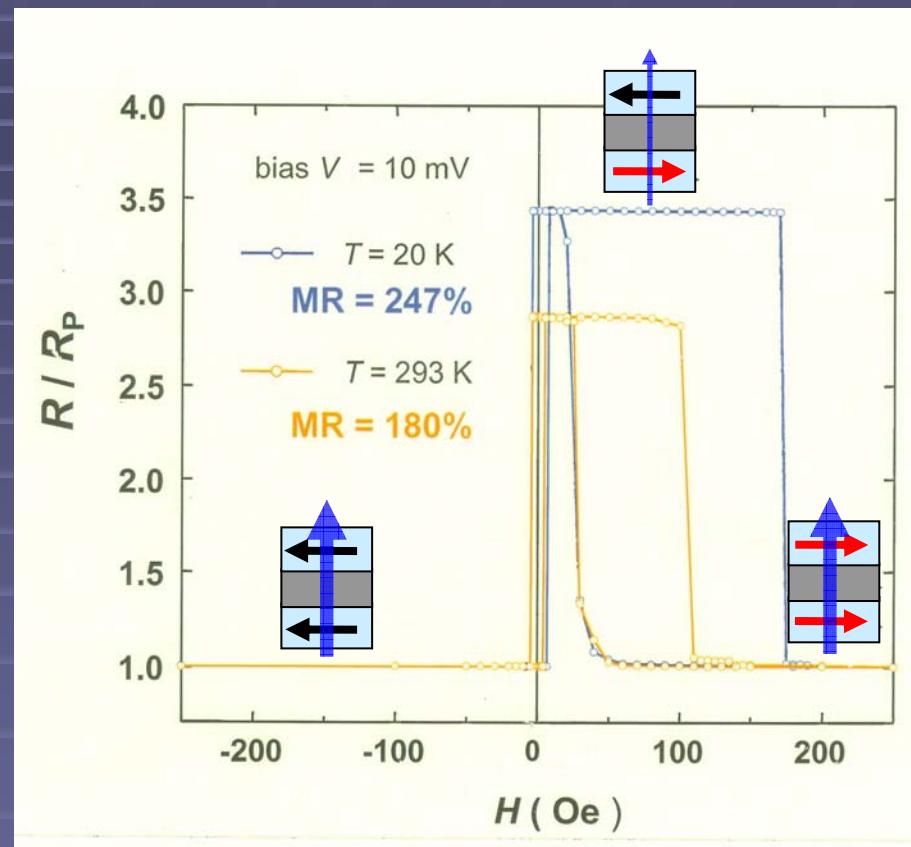
スピントロニクス技術における磁性薄膜の利用



ハードディスクの高密度化
⇒ より敏感, 高速な読み取りヘッドの開発

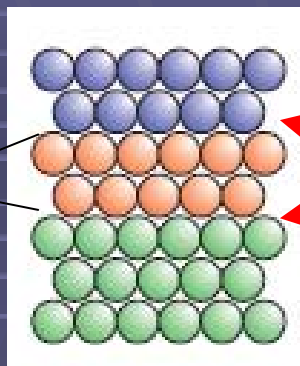
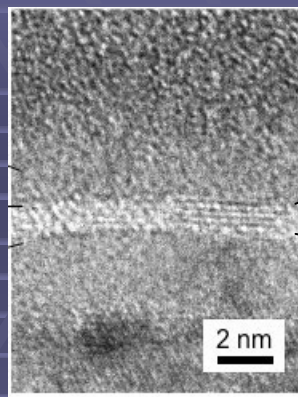


読み取りヘッド: トンネル磁気抵抗効果を利用



S. Yuasa et al., Nature Materials 3, 868 (2004).

TMR素子における界面の重要性



強磁性層

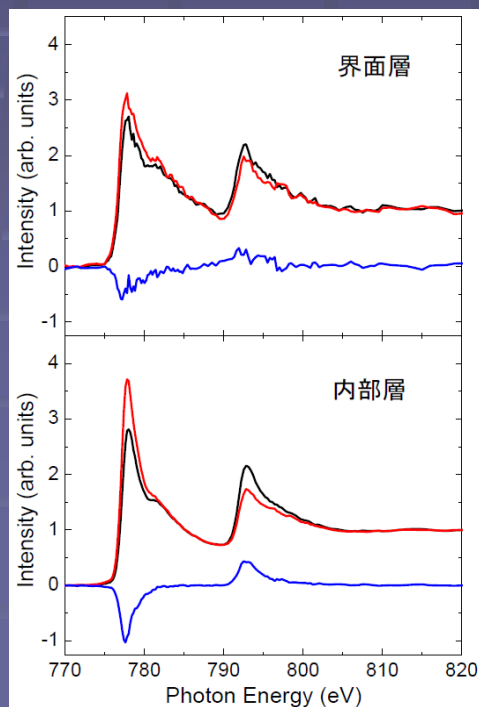
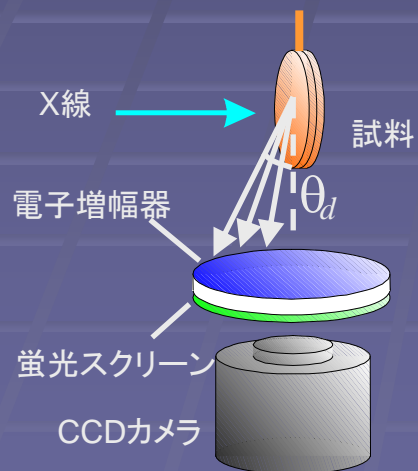
絶縁層

強磁性層

ここが重要！

界面1原子層の状態がTMR素子の性能に大きく影響

深さ分解XMCD法による界面状態の観察



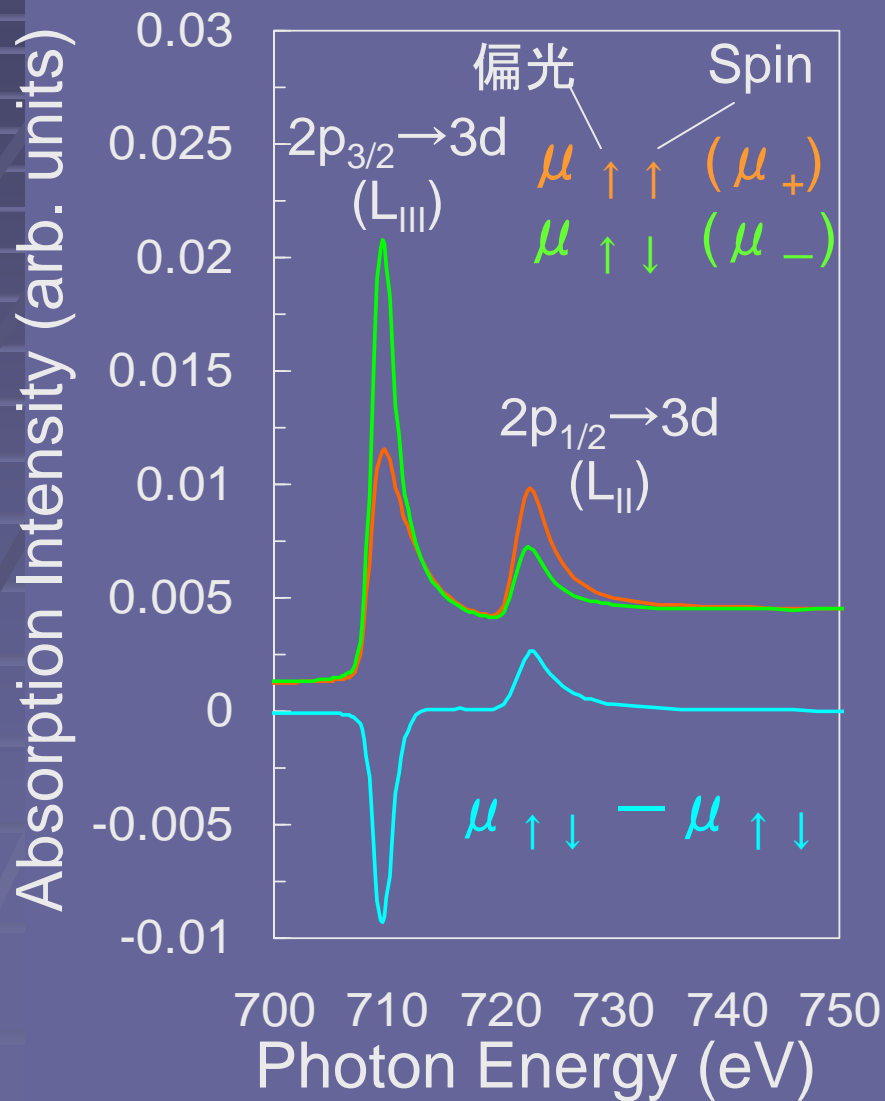
界面層は内部層と大きく異なる化学状態
磁気状態(磁化が小さい)

⇒ 性能の大幅な低下の原因

作製法の工夫で界面を制御
⇒ より高性能なTMR材料を開発

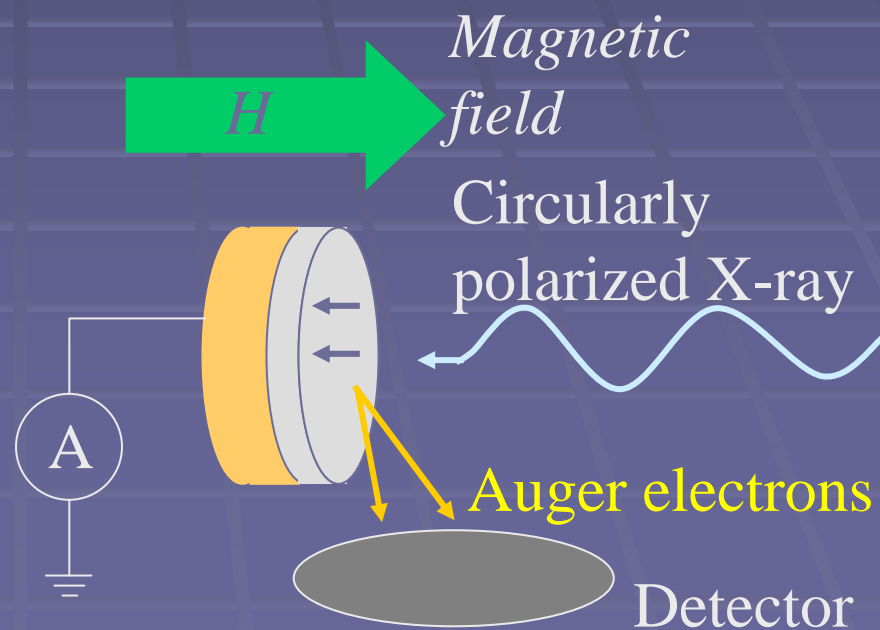
XMCD(X線磁気円二色性)とは

3 ML Fe / Cu(100)
Fe L-edge XMCD

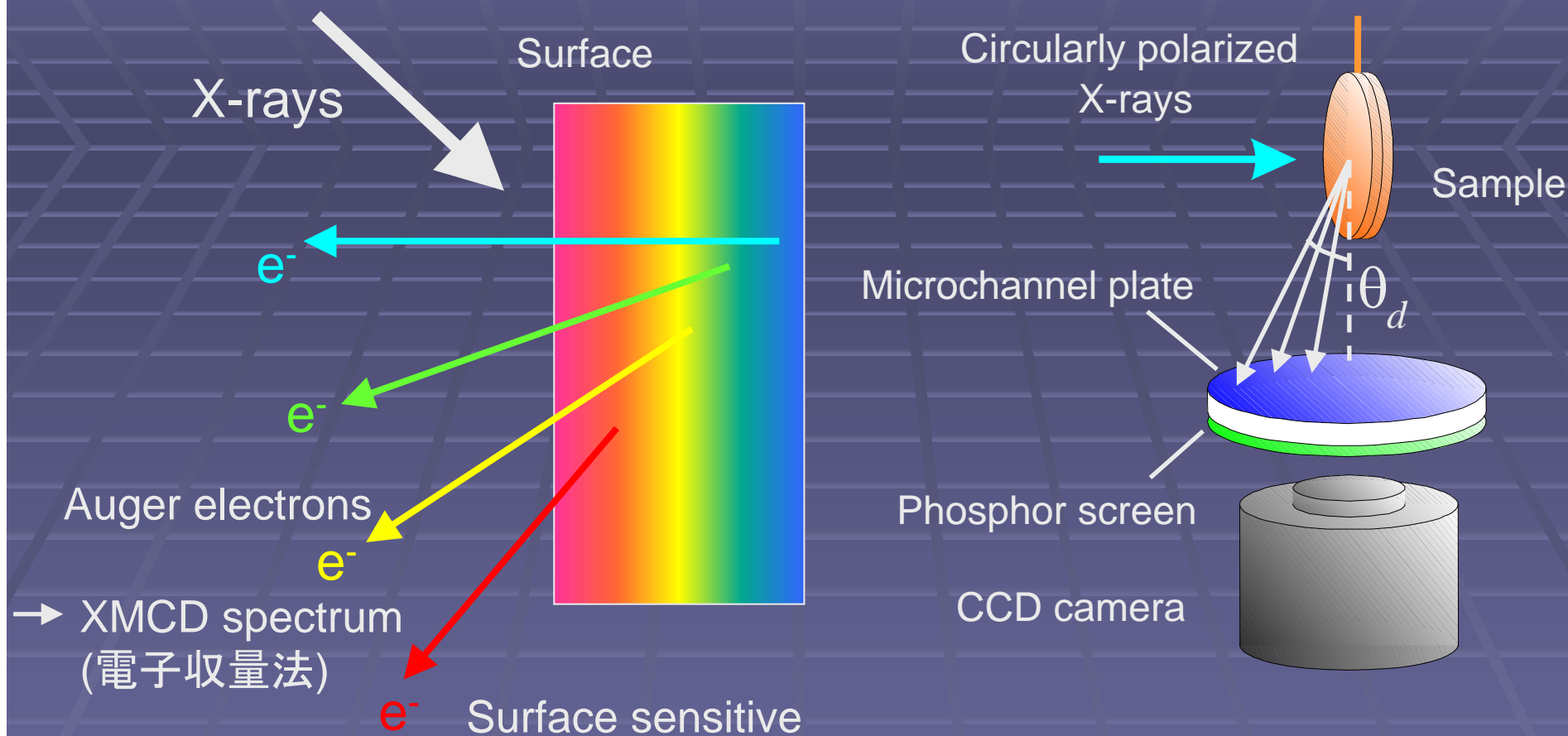


左右の円偏光でX線吸収強度が違う現象

1. 元素選択性
← 共鳴吸収(2p→3d等)を利用
2. スピン, 軌道磁気モーメントが求まる
← Sum rules
3. 感度が高い
4. 測定のセットアップが単純



深さ分解XMCD法の原理



様々な検出角で電子収量XMCDを測定

→ 様々な検出深度を持つ一連のXMCDスペクトル

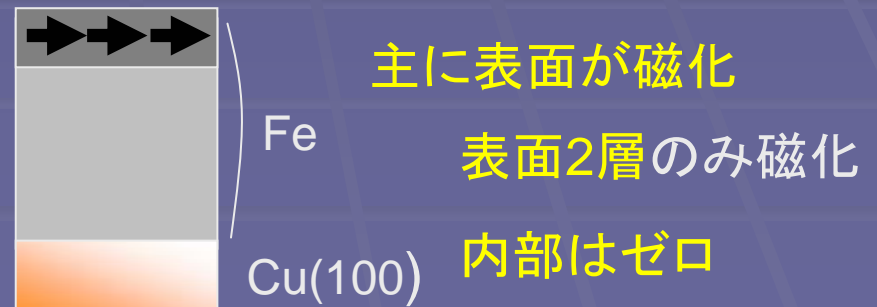
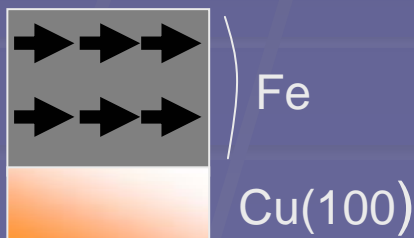
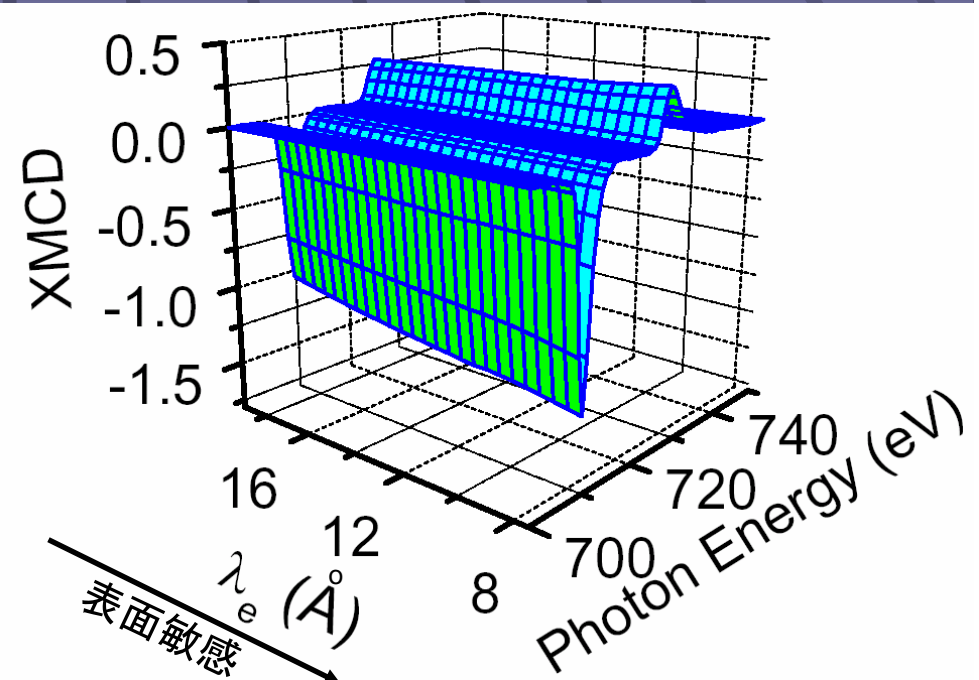
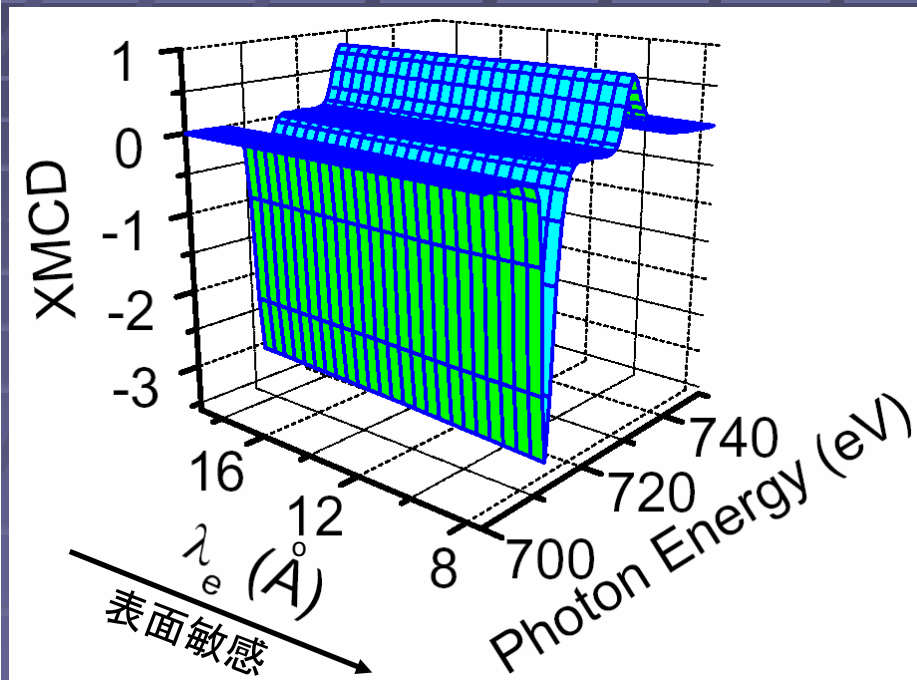
実際の測定例

測定: 超高真空中($\sim 3 \times 10^{-8}$ Pa)

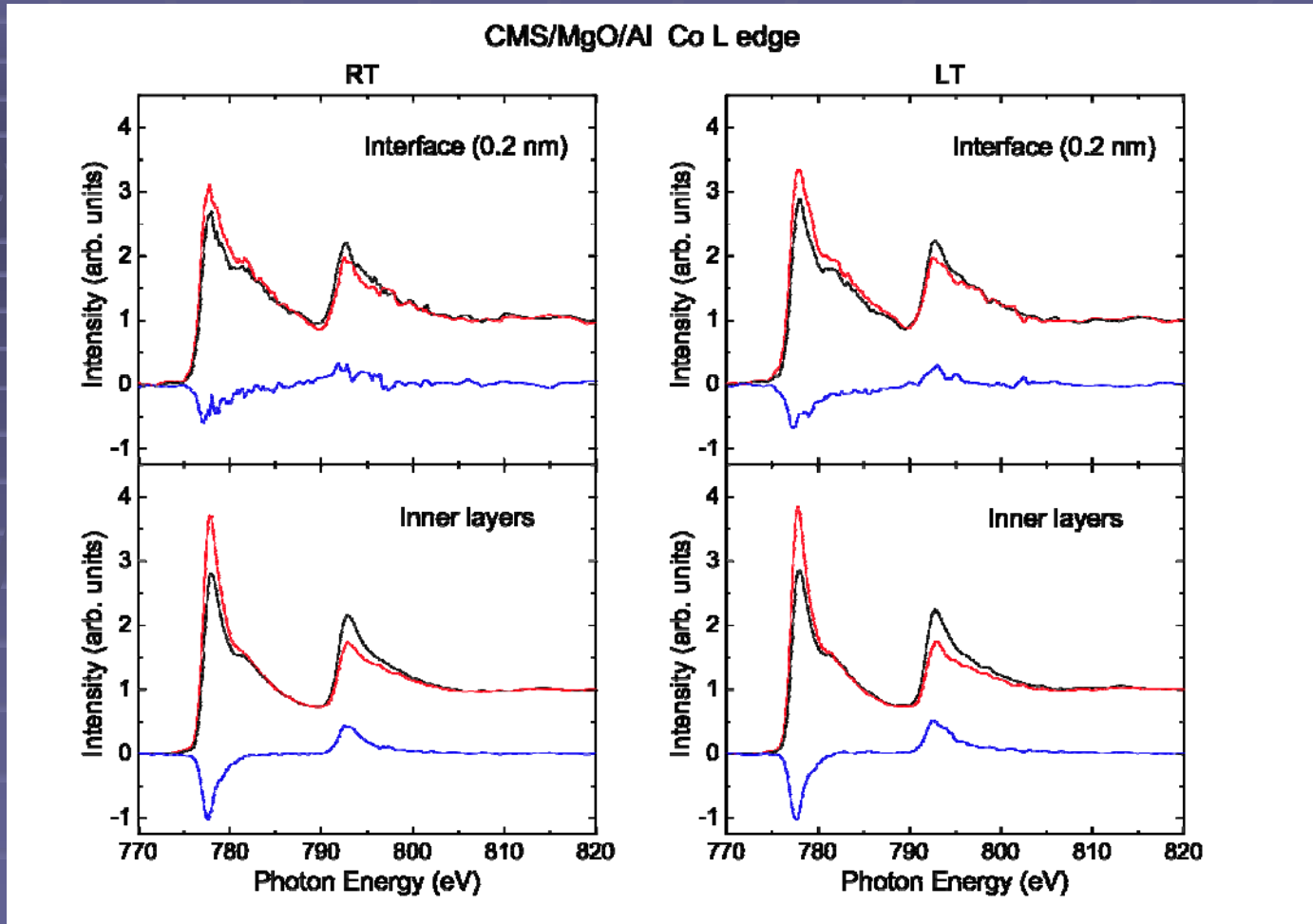
試料: 同じ超高真空装置中でCu単結晶の(100)表面にFeを蒸着
1000 Oe程度で磁化した後, 外部磁場をゼロにして測定

Fe 3原子層

7 原子層



磁気トンネル接合における界面の磁気状態



界面と内部の磁気モーメントに大きな違いが見られる。→ MgOとの隣接の影響
界面の磁気モーメントに温度依存あり → 室温における磁気抵抗比低下の原因？

定量的な議論をするにはデータの質が低い(特に界面のスペクトル)

特殊な試料を作製しないと測定できない。

⇒ 超高感度化が必須

偏光スイッチング技術の開発

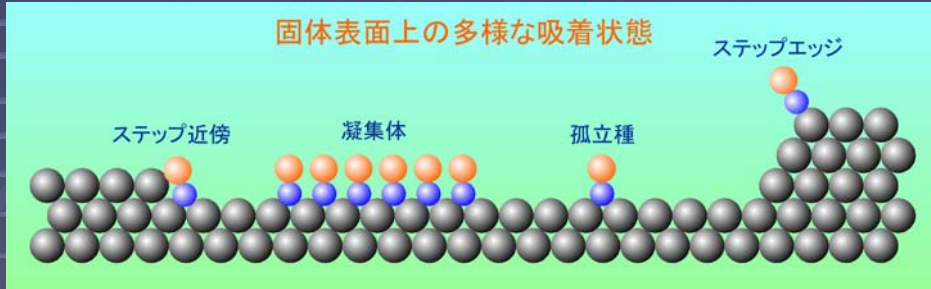
スピントロニクス材料の探求と創製

表面化学反応のリアルタイム追跡

表面化学反応のリアルタイム追跡

化学反応中の表面は不均一かつダイナミック

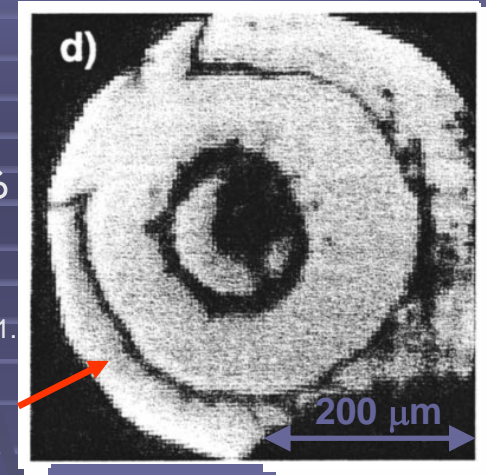
⇒ 場所ごとの化学種の種類, 量, 構造が時々刻々と変化
繰り返しが困難 ⇒ 一度のイベントでリアルタイム測定する必要



本プロジェクトで開発する
リアルタイム位置分解分光法を利用

Rh(111)上における
NOとH₂の反応

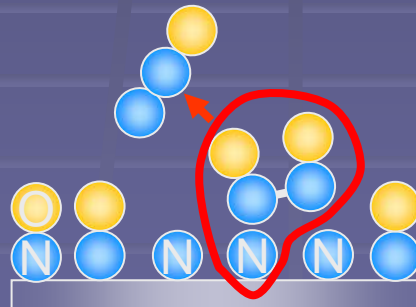
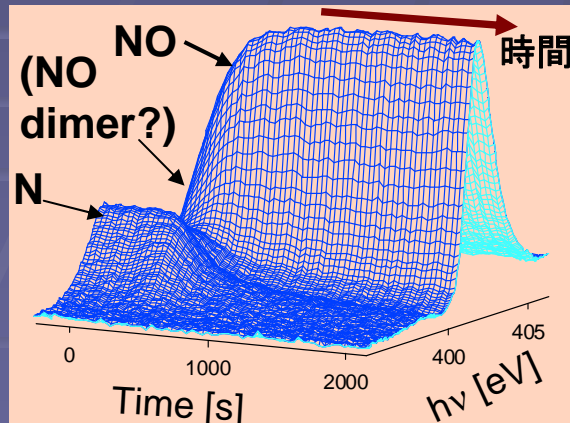
A. Schaak, J. Chem.
Phys. 116 (2002) 9021.



t = 34 s

例: NO + N → N₂O 反応の追跡

NO無害化触媒の反応素過程: $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$



時間分解能の改善 (数10 msを実現)

⇒ 反応中間体の分子種と量を
リアルタイム追跡

s/p偏光依存利用 (本プロジェクトで実現)

⇒ 反応中間体の配向の決定,
配向に依存した反応性の解明

100 nmの位置分解能 (本プロジェクトで開発)

⇒ NとNOのドメインの分離追跡

Rh(111)上におけるNO + N → N₂O ↑ 反応の追跡

(時間分解能: 数秒, 空間分解能なし)

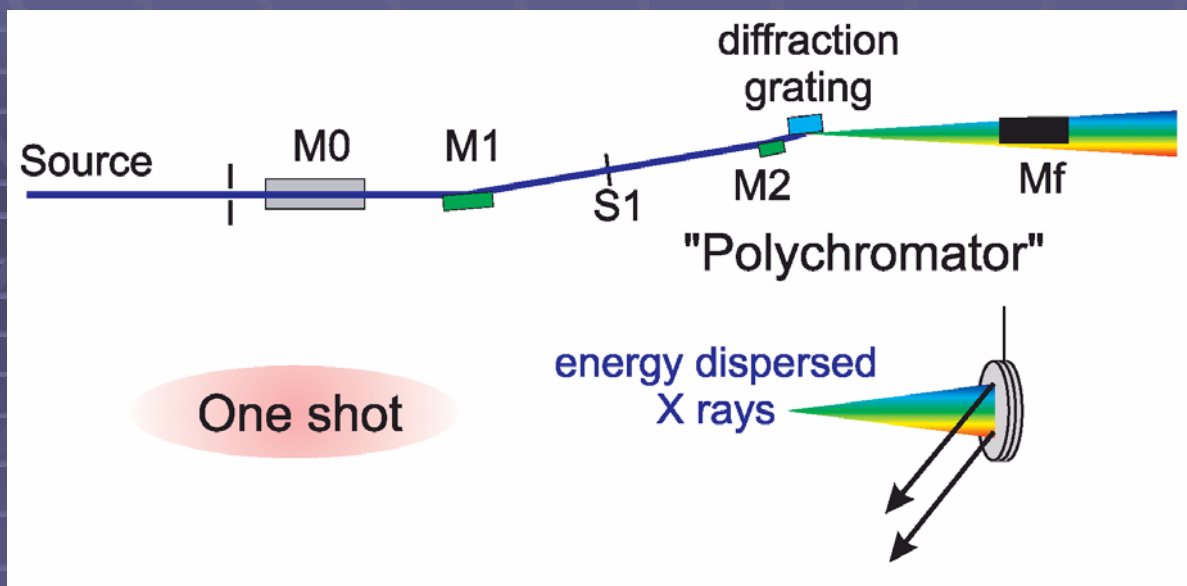
中間体としてNOダイマーが存在する可能性

(滞在時間: 数100 ms?)

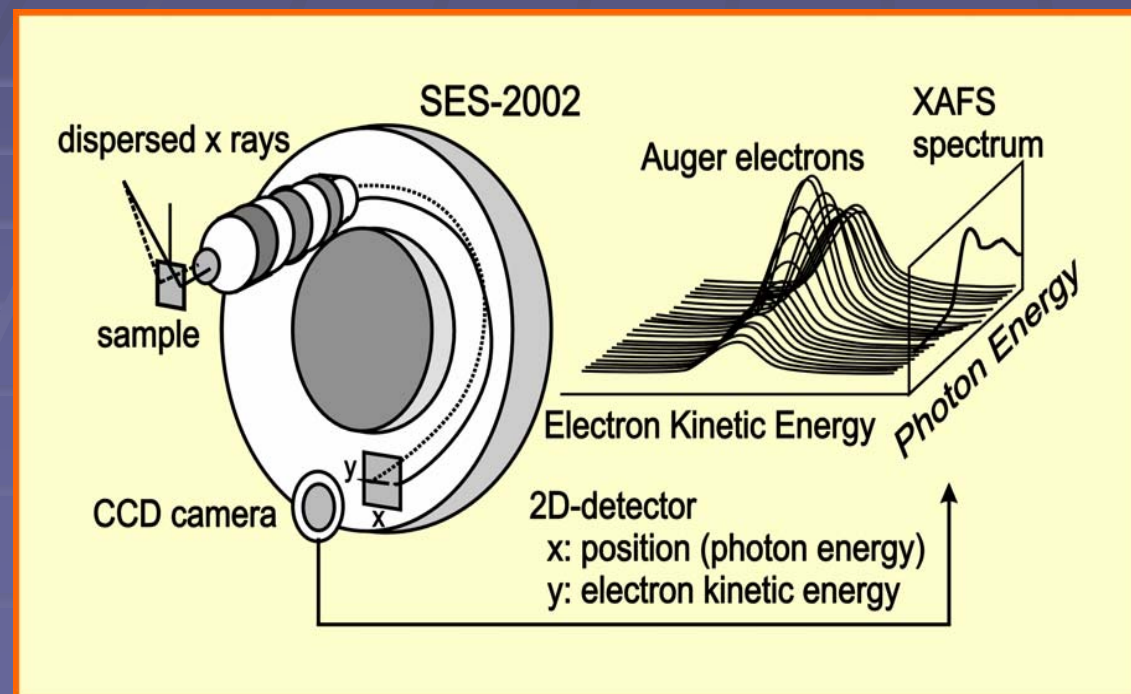
表面化学反応の機構を解明

新たな化学反応の設計, 触媒開発への指針

波長分散型 XAFS法の原理

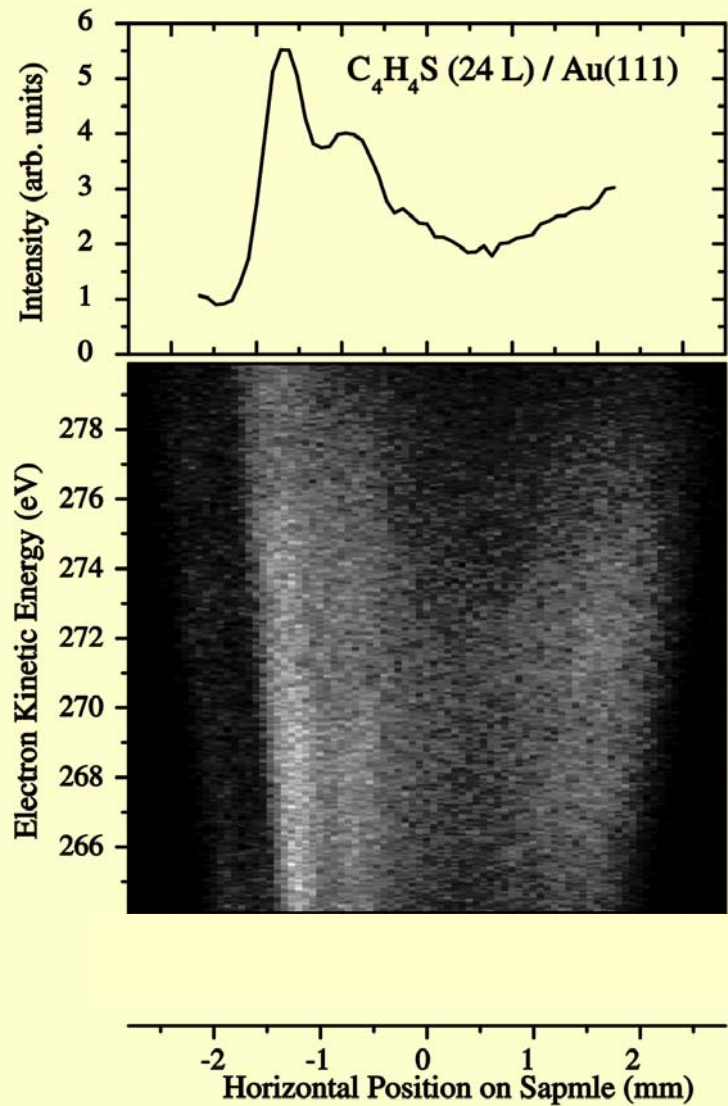


どこから出た電子かを
区別してカウント

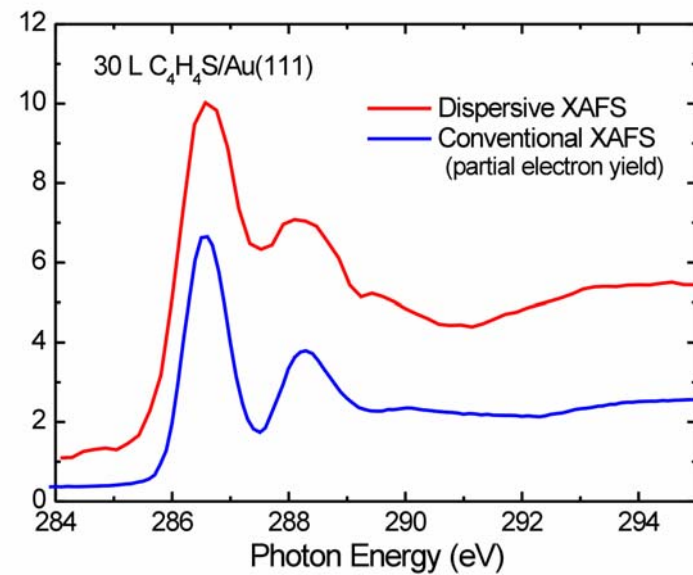


波長分散したX線
+
位置分解能を持つ電子分析器

実際の測定例

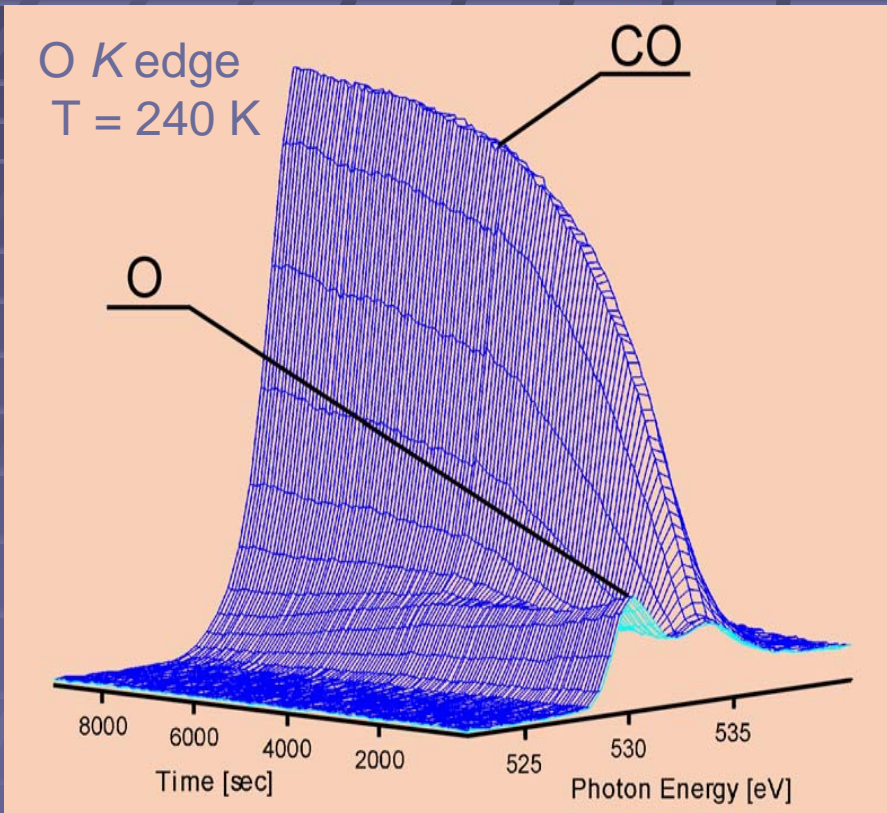


通常のXAFSとの比較

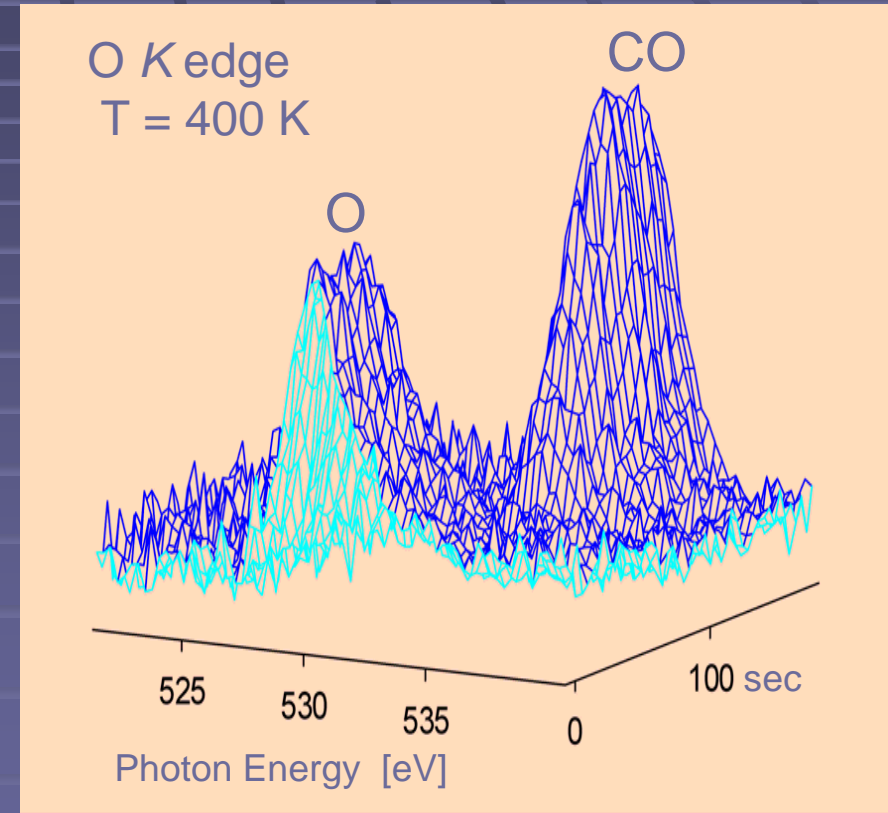


データ取得時間が1/100に！

表面化学反応の実時間追跡

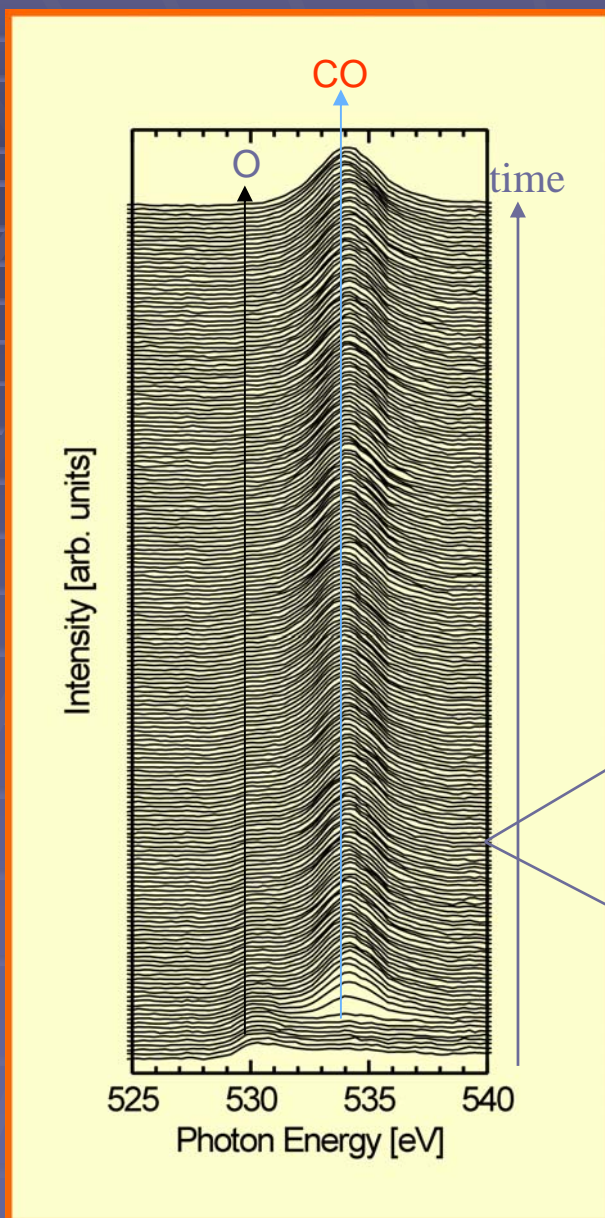


30 sec/spectrum



1 sec/spectrum

Pt(111)表面上におけるCOの酸化反応



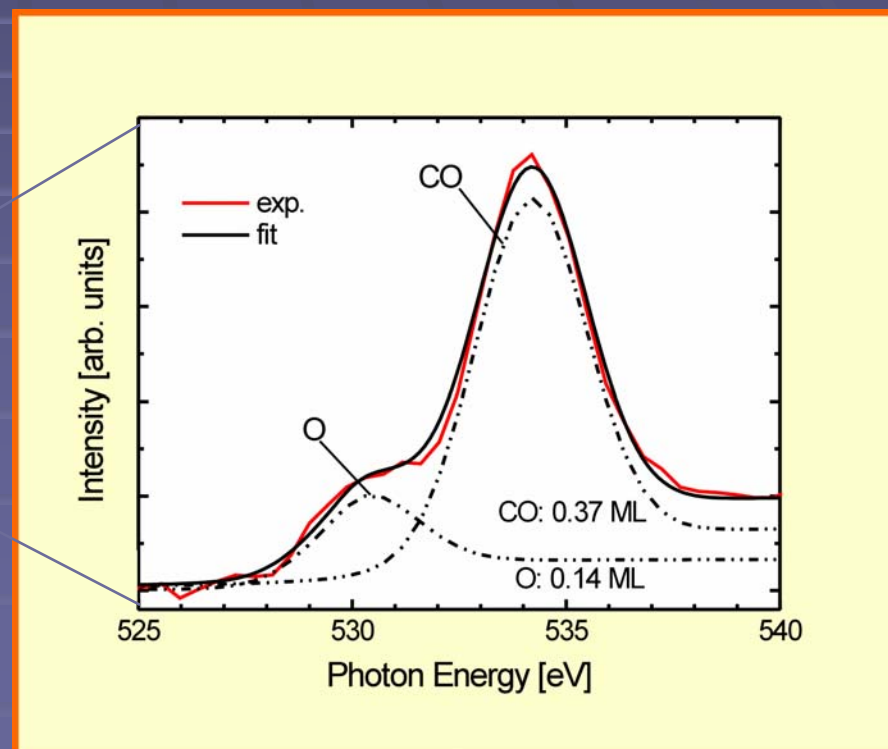
Experimental conditions

O : p(2x2)

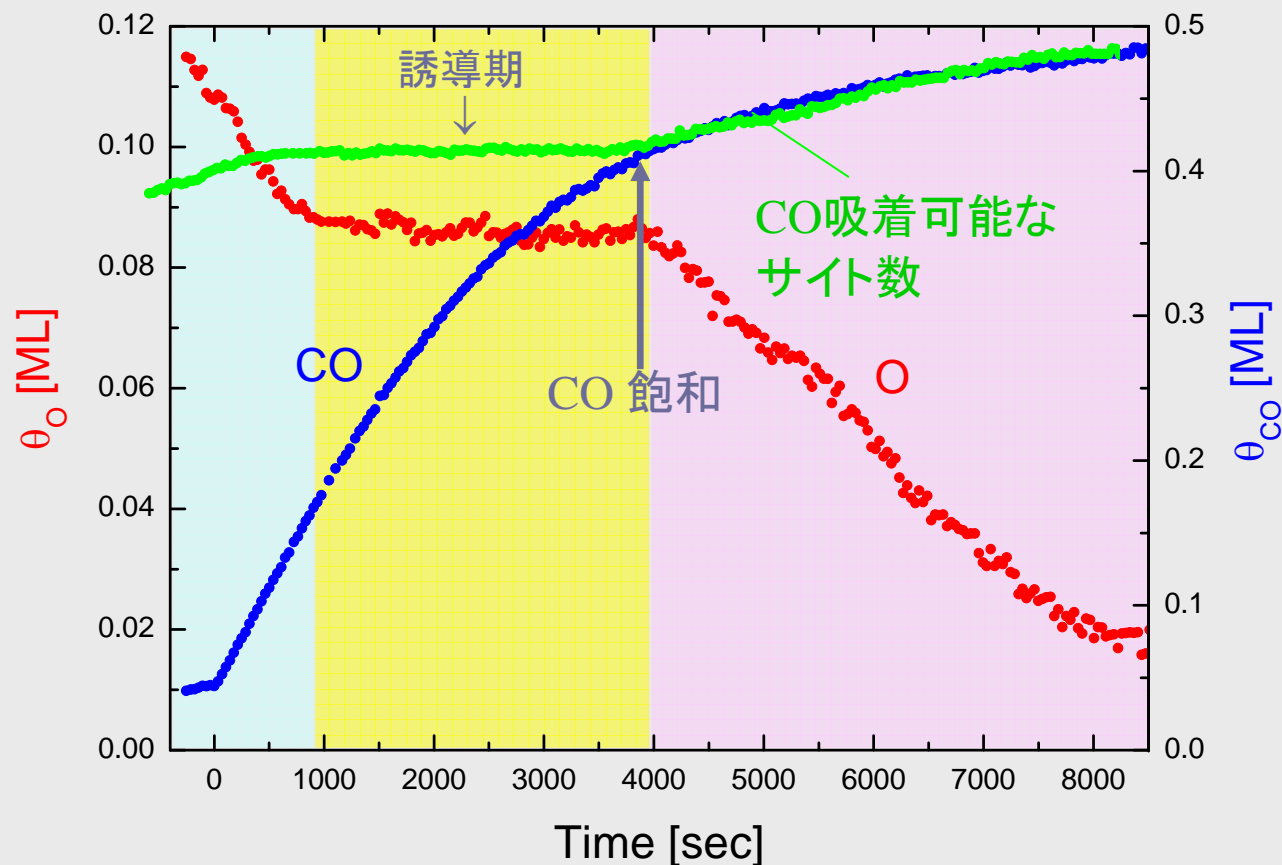
CO: $P_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-8}$ Torr

temperature: 240 K

accumulation time : 30sec/spec.



化学種の量の時間変化

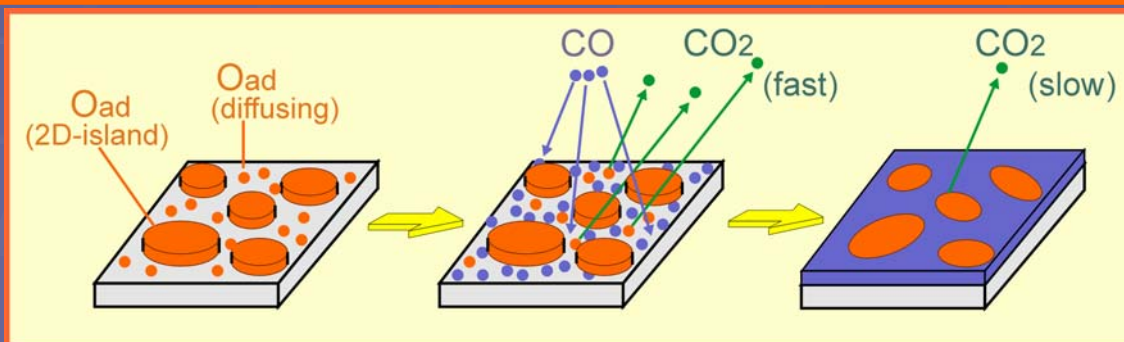


Experimental conditions

CO: $P_{\text{CO}} = 7 \times 10^{-10}$ Torr

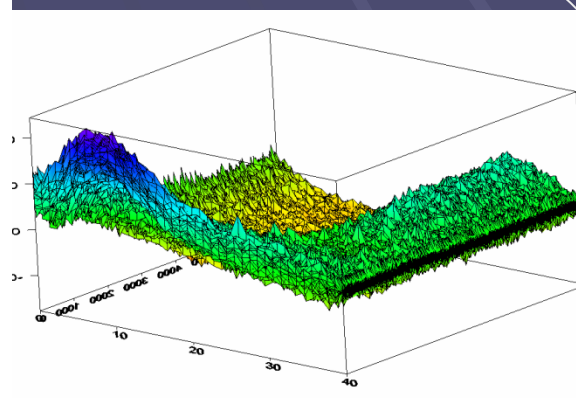
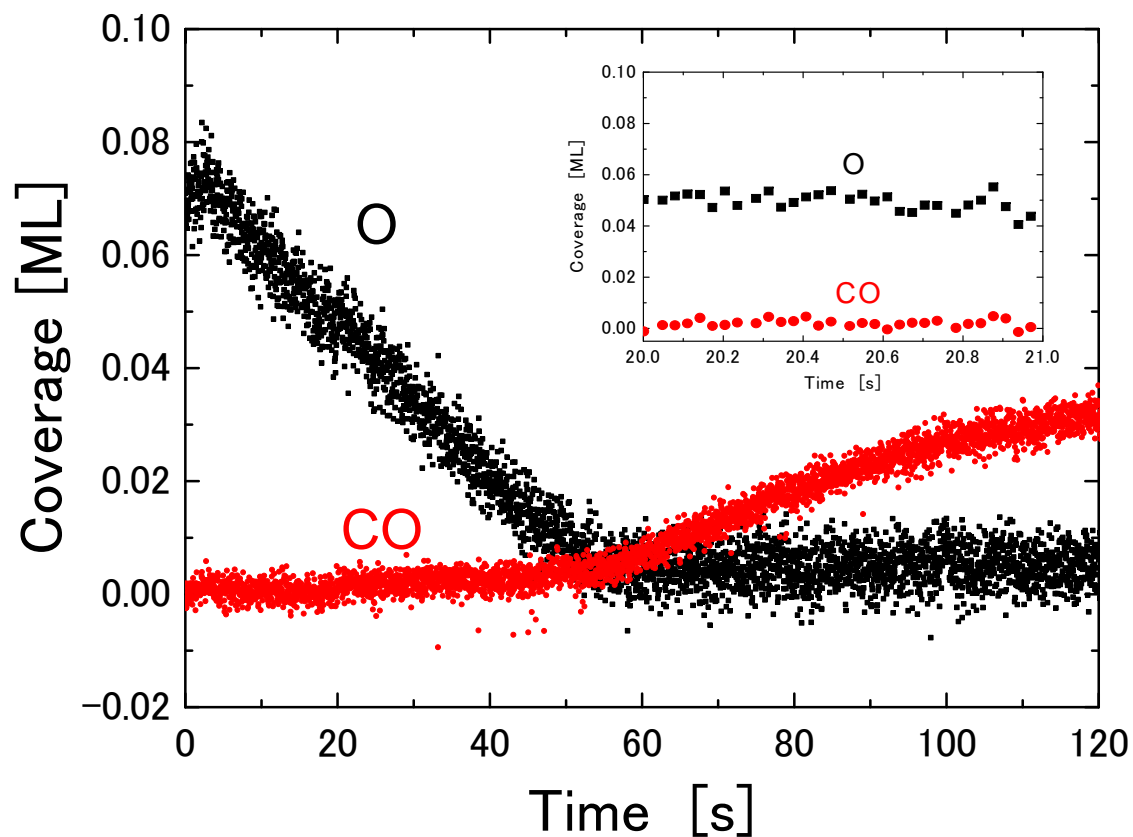
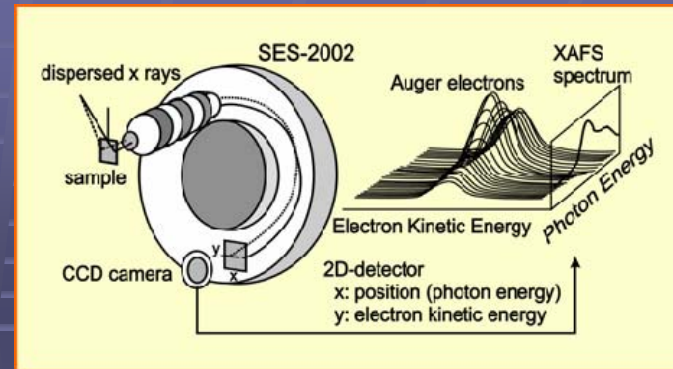
Temp. : 248 K

1. COは孤立酸素と反応する.
2. アイランドの周りを埋め尽くすまではアイランド酸素と反応しない.
3. アイランドの周りが埋め尽くされると、縁の酸素が反応する.



さらなる高速化

アンジュレータライン(BL-16A)の利用
ビデオレート(~30 Hz)での
表面化学反応追跡に成功



Experimental conditions

O : p(2x2)

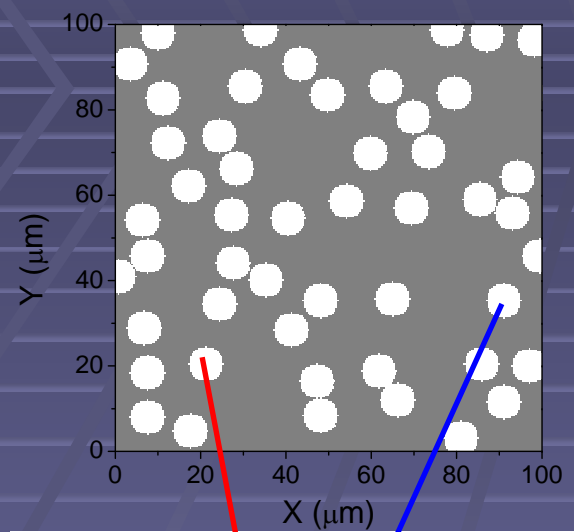
CO: $P_{CO} = 1 \times 10^{-8}$ Torr

acquisition time:

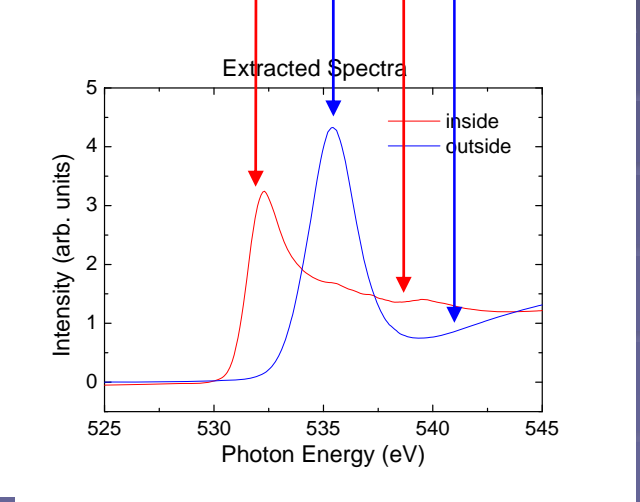
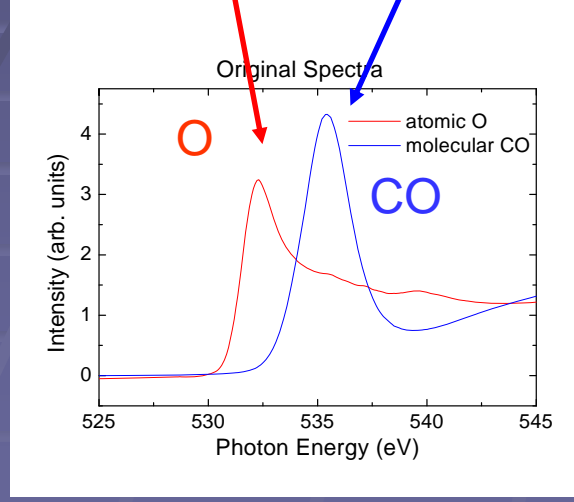
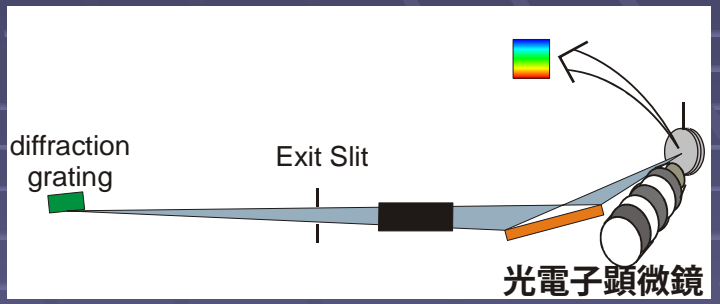
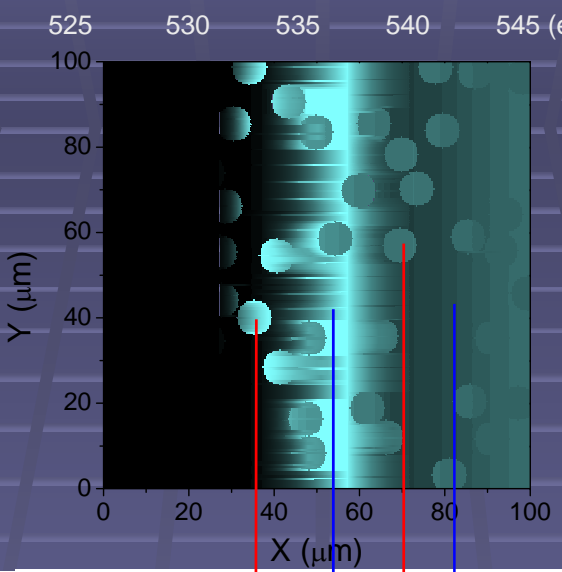
33 ms/spectrum

リアルタイム位置分解分光法

アイランドの分布の例
(白がO, 灰色がCOとする)



波長分散光を照射 → 分散方向



O, COの吸収スペクトル

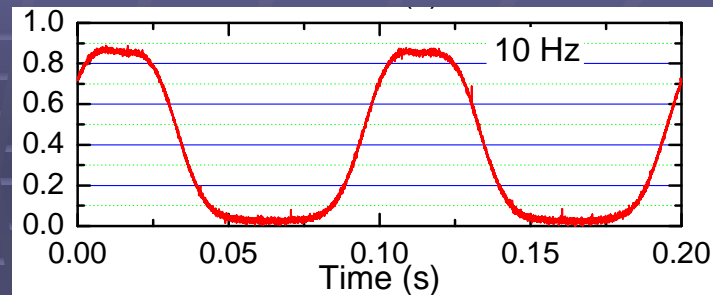
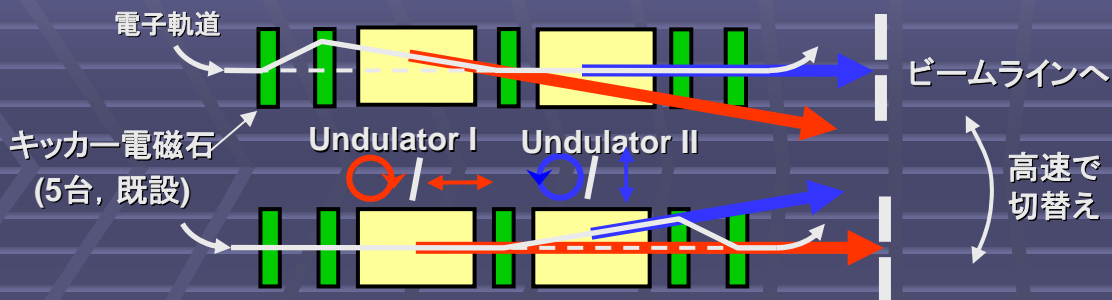
アイランド内の点(赤)と
外の点(青)を別々に加算



アイランド内外のスペクトル
を分離できる

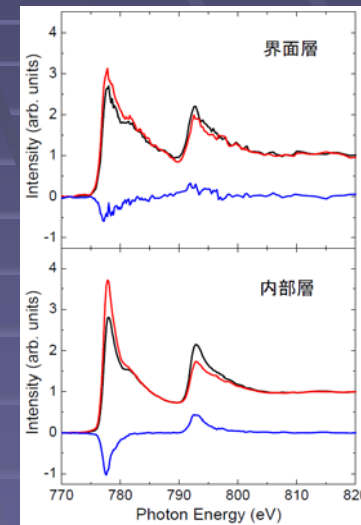
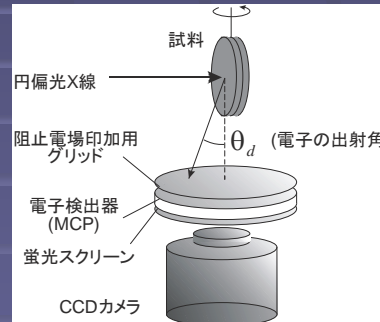
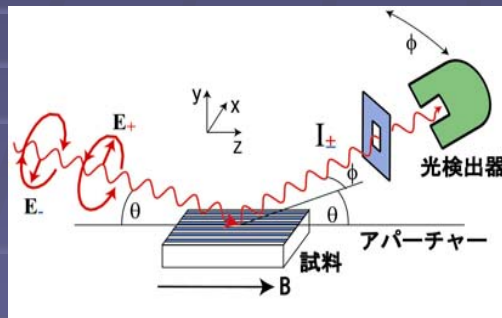
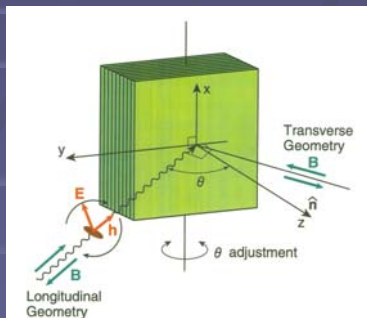
まとめ

(1) 高速偏光スイッチング



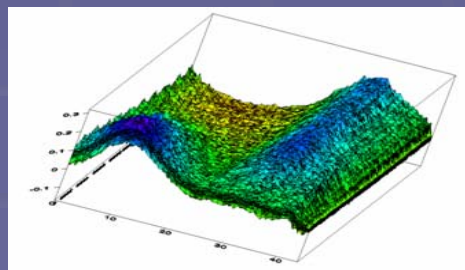
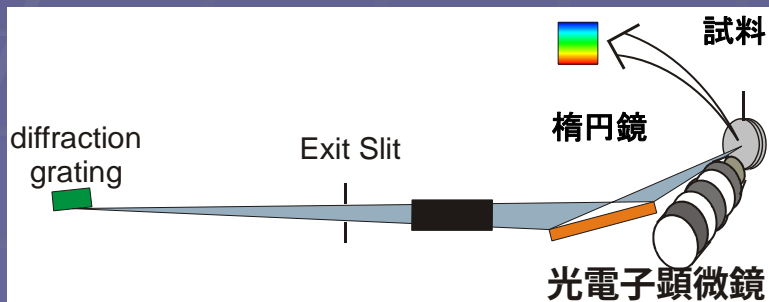
(2) スピントロニクス材料の探求と創製

偏光スイッチングによる超高感度XMCD測定 + 強力な実験手法



(3) 表面化学反応の実時間追跡

偏光スイッチング + 波長分散光 + 光電子顕微鏡 ⇒ リアルタイム位置分解分光法



ビデオレートでの測定に成功
(現時点では位置分解能なし)