中性子反射率計

武田 全康, 山崎 大, 日野 正裕*

(日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門, 京都大学 原子炉実験所*)

Neutron Reflectometer

Masayasu Takeda, Dai Yamazaki and Masahiro Hino*

Sector of Nuclear Science Research, JAEA and Kyoto University Research Reactor Institute*

ABSTRACT

The neutron reflectometer is the most powerful and nondestructive tool to analyze the surface and buried interfaces in the layered films. Such films often have a close relation to the functional devices. Structural information in the vicinity of the interfaces is a key parameter in the field of the nanoscale science.

Keywords: *surface, interface, structure, neutron reflectometry*

1. 何が分かるか

波長の長い中性子に顕著であるが, 中性子を物質表面に対して, 非常に浅い角度で入射させると (この場合, Fig.1 に示すように, 法線方向から測られる入射角は 90° に近い), 中性子は, 鏡面反射, 屈折, 透過という我々が日常生活で眼にする可視光の光学的性質を示し, これを中性子光学現象と呼ぶ. 中性子反射率計は, この中性子光学現象を利用して, 表面の状態や, 層状構造を持つ物質内部の構造を非破壊的に調べることでできる装置である. 本稿では入射角と反射角が等しい鏡面反射を基本的に扱うが, 鏡面反射は, その名が示すように, 鏡面, すなわち, 平坦な表面や界面をもつ層状構造物質に対して起こり, それら表面や界面に対して深さ方向の構造情報が得られる.

Fig. 1 The definition of angles in the scattering plane.

実際の物質では, 表面や界面の粗さ(ラフネス)の存在により, 多かれ少なかれ非鏡面反射が起こっている. また, 面内が一様でなく構造を持つ場合にも, 非鏡面反射が起こる. 一般的に, 非鏡面反射には面内構造が反映されている.「波紋」には, 「中性子反射率入門講座」が過去に掲載されてお

り[1], そちらもお読みいただくと, 非鏡面反射率を含む応用例に触れることができる.

2. 基本原理[2, 3]

2.1. 屈折率とスネルの法則

「中性子反射率法の原理」は上述の入門講座や他にも説明があるので [2, 3], ここでは, 以下を読み進める上で必要になる最低限の原理のみを説明し, 詳細を省く. 中性子光学現象による中性子の物質に対する振る舞いを決めるのは, 下記のスネルの法則で,

$$n(q) = \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_f} = \frac{\lambda_i}{\lambda_f} = \frac{v_f}{v_i} = \sqrt{1 - \frac{4\pi\rho b}{q^2}} \quad (1)$$

そこに登場する物質固有の量は次元を持たない屈折率 n である. 中性子は物質波なので, 波長 λ と速さ v が反比例することに注意する. 式(1)に現れる ρ は媒質を構成する物質の密度, b は物質の核散乱長, q は散乱ベクトルの大きさである. q の方向は試料表面(反射面)に垂直で, 弾性散乱と同じように, $q = 4\pi \sin(2\theta/2) / \lambda$ で定義される. 屈折率は一様媒質に対して定義されるから, 結晶構造などのミクロな構造は直接反射率には反映されない.「直接」と書いたのは, 含まれる元素や密度には影響を受けるからである. 従って, 物質が複数の元素からできている場合には, 式(1)の b は結晶の場合, ユニットセル内の全ての構成元素の核散乱長の総和となる. 式(1)からは屈折率には q 依存性があることがわかる. 定常炉では TOF 法が使われることもあるが, 一般的な角度分散型の測定では, 波長は一定と見なすから, 視斜角 (Fig. 1) に応じて屈折率が変わる.

試料を構成する物質が磁性体である場合には、屈折率は、中性子スピンの状態($\pm\hbar/2$)にも依存するが、入射中性子のスピンのそろっていない(両方のスピン状態が同数含まれる)非偏極中性子では、平均化されてしまいその違いを見分けることができない。しかし、どちらかのスピン状態しか持たない偏極中性子を使うと、屈折率に中性子のスピン依存性が下記のように現れる。

$$n(q) = \sqrt{1 - \frac{4\pi\rho(b \pm p)}{q^2}} \quad (2)$$

ここで、 p は磁気散乱長と呼ばれ磁気モーメントに比例する量で、1 Bohr 磁子が 0.27 fm に対応する。 p の前の複号は試料位置の外部磁場によって決まる量子化軸に対して中性子スピンの平行な場合に+、反平行な場合に-を取る。複数の磁性元素を試料が含む場合には、核散乱長と同じように、結晶の場合、ユニットセル内で足し合わせる。

鏡面反射に関する基本原理はたったこれだけである。反射率計は、測定対象を構成する物質で決まる屈折率を測定する装置だから、それ以上のものではなく、あまり知られていない装置ではあるが、非常に単純なのである。以下、試料の厚さが無限大と見なせる場合と、そうでない場合について具体的にどのような情報が得られるかを見てみよう。

2.2. 試料の厚みが無限大と見なせる場合

試料の厚みが十分に厚く、大気（以後真空と等価に扱い、両者を区別しない）から試料に入射した中性子が、最初の界面である表面には到達するが、その下の物質界面（単一の物質である場合には試料の裏側）に達しない場合である。この場合は、Fig. 2 (a)に示すように、次の界面に到達する前に、中性子は試料の脇から抜けてしまうため、2.3 でみる有限の厚さの膜からの反射のように干渉効果が見られない。この場合単純に試料表面でのみ反射が起こり、 q の小さなところでは、全反射がおきるものの、Fig. 3 の Ni 表面に対するシミュレーション (Ni infinite) が示すように、 q が大きくなるに従って反射率は急速に減衰する。

Fig. 2 (a) Reflection and refraction on the surface of the sample with an infinite thickness, and (b) the total reflection.

全反射が起きる条件は、屈折率が虚数になることなので、式(1)から、全反射が起こるか起こらないかの境界の q を q_c とすると、非磁性試料の場合には、 $q_c = \sqrt{4\pi\rho b}$ となり、散乱長密度を知ることができる。

また、理想的な表面からの反射率 R_0 が、表面ラフネスの存在によって下記のように減衰することが知られており、減衰因子は、static Debye-Waller 因子と呼ばれる。

$$R = R_0 \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (3)$$

σ^2 は反射面全体の理想平滑界面からの高さ方向のずれの2乗平均である。この減衰の q 依存性から、表面ラフネスの値を定量的に得ることができる。

Fig. 3 Simulations of the neutron reflectivity profile.

2.3. 試料厚みが有限な場合

表面で屈折した中性子が、次の界面に達して、その界面でも反射と屈折が起こると、表面とそれらの界面で反射した中性子との位相の違いによって干渉が起こる。中性子光学では、中性子を平面波として扱うので、現象としては光学的干渉縞と基本的には同じ現象である（可視光との違いは、界面が自由端となるか固定端となるかである。自由端の場合には反射の際に、位相が π 変わる）。複数の界面が、試料の内部に存在するときの、反射率プロファイルシミュレーション例を Fig. 3 に、反射・屈折の様子を Fig. 4 に示した。Fig. 3 では反射率曲線の違いを見やすくするために、後にみる多層膜の例も含めて、縦軸をずらしてある。低い q 領域に観られる q の変化に対して平坦な領域である全反射の値はすべて1である。

同じ Ni であっても試料の厚さが薄くなると、表面で反射した中性子と、基板界面からの反射波と干渉を起こすため、 q に対する単純な強度の周期的な変動である干渉縞が現れる。この例では、ガラス基板の上に 100 nm の Ni が蒸着されていると仮定した。干渉縞の間隔は、この 100 nm と屈折率により決まるため、反射率測定から、基板上の単層膜の厚さを決めることができる。正確には、干渉縞の間隔 Δq は、 $2\pi/nD$ nm^{-1} と表される。 n と D はそれぞれ、単層膜の屈折率と厚さである。したがって、あまり厚くなると、干渉縞の間隔が

狭くなって、干渉縞が見えなくなる．どの程度の厚さまで見えるかは装置分解能との兼ね合いで決まるが、JRR-3 に設置されている反射率計では、 $1\ \mu\text{m}$ 程度が限界である．

一方、どこまで薄いところまで測定できるかは屈折率と厚さによって変わる．反射率計は、単層膜の場合には、空気と膜と基板の屈折率の差（コントラスト）を、多層膜では、各界面をはさむ層間のコントラストを観ることになる．そのため、膜が厚くても屈折率に差が無ければ、そこに界面があると中性子は認識しないし、薄くても大きなコントラストがあれば、その薄い層の存在を感じ取って、中性子反射率曲線に変化が現れる．山崎らは、SUIREN を用いて、水素終端した Si 基板上に成膜した Sr と基板との間に残存する 1 原子層の水素を見分けることに成功している [4]．

単層ではなく、試料内部に多層構造がある場合も、反射率プロファイルは複雑になるが、試料内の屈折率（核散乱長密度を介した物質とその密度）と深さ方向の構造変化の情報が導き出せる．Fig. 3 に示した例は、Si 基板の上にそれぞれ、5 nm の厚さを持つ Ni/Ti の一対の層（bilayer）を 10 回積層したものである．この場合には、 $5 + 5 = 10\ \text{nm}$ の構造が 10 回繰り返されていることによる Bragg 反射的のピークが高次まで見えている．

Fig. 4 Successive reflection and refraction at each interface.

3. 典型的な実験条件

研究用原子炉 JRR-3 には SUIREN と MINE2 の 2 台の反射率計が設置されているが、どちらも試料面（反射面）を鉛直面に置き、散乱面を水平面内に置く試料垂直型の角度分散型中性子反射率計である．すでに説明したように、角度分散型では、特定の波長の中性子を利用して、視斜角と散乱角を変化させながら反射率の測定を行うが、視斜角と散乱角を文字通り 1:2 の関係を保ちつつ動かす $\theta - 2\theta$ スキャンを行う．Table 1, 2 に 2 台の反射率計の諸元をまとめる．

測定可能な反射率という観点で見れば、研究室

の X 線反射率計とほぼ同レベルである．また試料垂直型の反射率計では、試料が自立できなくてはならないので、気体/液体のような自由界面の測定はできない（これには J-PARC SOFIA (BL16) の様な試料水平型の反射率計が必要）が、容易に電磁石などの大型試料環境と組み合わせられること、大きな q 領域まで測定できることが特徴である．SUIREN と MINE2 の詳細は文献 [5] に詳しいので、ここでは、主に典型的な実験条件を述べる．

反射率は深さ方向に $1\ \text{nm}$ 以下の分解能で非破壊測定が可能だが、そのためには、同程度のラフネスを持つ平滑な基板が必要であることに加え、平面度も重要である．そのため、数 mm 以上の比較的厚めの基板上に成膜した試料がよく使われる．薄いガラス基板や Si 基板に片面蒸着した試料では、試料に反りが生じていることが多く、このような試料は測定に適さないので工夫が必要である．

Table 1 Specifications of the SUIREN reflectometer.

Wavelength (nm)	0.393
Wavelength resolution (%)	2.6
Intensity ($\text{n}/\text{cm}^2/\text{s}$)	$\sim 1.6 \times 10^4$ ($\delta\theta = 0.08^\circ$)
Maximum beam size (mm^2)	60 (H) $\times$ 10 (W)
q range (nm^{-1})	< 4.0
Reflectivity	$> 10^{-6}$
Detector property	^3He point detector & one-dimensional position sensitive detector (1 mm spatial resolution.)

Table 2 Specifications of the MINE2 reflectometer.

Wavelength (nm)	0.88
Wavelength resolution (%)	2.7
Intensity ($\text{n}/\text{cm}^2/\text{s}$)	$\sim 1.5 \times 10^4$
Maximum beam size (mm^2)	50 (H) $\times$ 3 (W)
q range (nm^{-1})	< 10.0
Reflectivity	$> 2 \times 10^{-6}$
Detector property	^3He point detector

MINE2 では、中性子光学素子など、反射率が特別大きいものは別として、基板サイズとしては、直径 3 インチや 50 mm 角と比較的大きなものが望ましい．SUIREN では、縦 60 mm、幅 10 mm の大きさの入射中性子を使えるから、最大で縦 60 mm、はば $10/\sin\theta\ \text{mm}$ (θ : 視斜角) までの試料サイズが可能であり、やはり試料サイズが大きい方が、反射中性子強度がより強くなり、測定時間が短縮されたり、より小さな反射率を測定することができるので有利である．しかし、その一方で、試料サイズが大きいと、試料面内の均一性が問題になる場合やビームの発散角が増加することにより、かえって S/N が悪くなることもあり、単純に

試料サイズが大きければ良いというわけではない。各反射率計の特性とその反射率測定によってどのような情報が重要なのか考えながら、試料サイズを選択する必要がある。

SUIREN では、電磁石や 10 K 冷凍機と組み合わせる場合、試料の大きさに制限がでてくる。室温で 10 kOe までの測定を行う場合には、試料の縦（鉛直）方向が、50 mm 未満であること、冷凍機とともに使う場合には、直径 20 mm 未満であることが必要となる。

測定可能な反射率の下限だけ見れば、研究室の X 線反射率計とほぼ同レベルである。物性測定において、X 線反射率法と比較した場合の、中性子反射率法のメリットは、大きくは、下記 5 点であろう。

- ① 中性子は強い透過性を持つため、基板側からでも中性子を入射でき、固体/液体を直接観察できる
- ② H, Li, C, B などの軽元素にも十分な感度がある
- ③ 周期律表で隣り合う元素の区別ができる
- ④ 化学的にほとんど同じだが中性子では散乱長の異なる同位体（特に軽水素と重水素）でコントラストをつけることが出来る
- ⑤ 偏極中性子を用いることで磁気構造の情報が得られる

②から⑤に関しては、反射率法に限らず、中性子散乱実験一般に関して言えることである。ここでは、反射率測定に特有な、基板から中性子ビームを入射させる場合に注目してみたい。基板入射の場合には、10mm 程度の厚さの基板を用いることが多い。また、良く使われるのは、シリコン基板や石英ガラスである。これは平滑及び平面度だけでなく、透過性が良くかつ小角散乱をほとんど起こさないことも必要となるためである。

このように基板の材質はシリコンや石英に固定されてしまうが、測定したい界面を強調するためや、試料作製（例えばポリマーブラシ等をはやす）のために、基板に必要な膜を挿入することが有効な場合もある。このためにも実験前に層構造のモデルをたてて反射率を予想し、実験の可能性を検討することが必須であり、これは測定データの処理（フィッティング）ソフトで比較的容易に行える。フィッティングソフトは、フリーでダウンロード可能である [6]。

4. 実験例の紹介

中性子反射率測定の実験例は、すでに文献[1]や[7]にあるので、ここでは、まず最近日本から研究が始まった摩擦、特に潤滑現象の解明に向けた中性子反射率法によるアプローチの実験例を紹介したい[8, 9]。トライボロジーの分野で、潤滑油に適切な添加物を足すことで、摩擦係数が小さくなることが良く知られているが、その構造は定かでは

ない。しかし潤滑現象は系が平均化されていることが多く、固体最表面近傍での潤滑剤の平均構造、密度、挙動に中性子反射率法は力を発揮する。

Fig. 5 に固体/液体界面測定用サンプルホルダーの概略図を示す。基板には 50 mm 角（厚さ 10 mm）のシリコン基板を用い、その表面に銅や鉄を 70 nm 程度蒸着している。鉄や銅は一般の材料を模擬するとともに、添加剤を入れたことによる吸着層をより見やすくするためである。なお 70 nm という厚みは事前に中性子反射率シミュレーションソフトウェアを用いて最適化した。

Fig. 5 Schematic view of a sample holder to measure solid/liquid interface by using neutron reflectometry [9].

Fig. 6 にこのサンプルホルダーを用いて、銅をベースとした固体/液体界面の中性子反射率の結果を示す。まず、空気中（In air）での銅薄膜の測定を行った。これにより銅の厚さは 74 nm、散乱長密度は $6.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ と評価できた。次に潤滑油の一般的なベースオイルである PAO（ポリアルファオレフィン）中に銅薄膜を入れて、シリコン基板側から中性子を入射して反射率測定を行った。この時の中性子の透過率は入射側と出射側を含めて約 80 % である。空気中の測定と比較して、干渉縞の周期（つまり膜厚）が変化していないことが分かる。ここでは、干渉縞の周期が見えやすいように、▲のマークを入れている。

Fig. 6 Reflectivity of neutron by copper surface in air, PAO (Poly-Alpha-Olefin), PAO and acetic acid.

ここに添加剤として重水素化した酢酸を質量濃度で 0.1 % だけ加えると、干渉縞の周期が短くずれた。これらの反射率データを解析して、層構造をモデル化した図を Fig. 7 に示す。重水素化酢酸

を添加することで、新たに銅の表面に散乱長密度で $5.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 、厚みで 2 nm の層が出来ている。重水素化酢酸の 25 °C の密度は 1.119 g/cm^3 であり、これより散乱長密度は $5.4 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ と計算できる。質量濃度 0.1% だけの添加にも関わらず、ほぼバルクに近い密度で吸着していることが分かる。また酢酸の分子鎖の長さは 0.5 nm 以下なので、多層構造をしていると考えられる。なお、実際に潤滑油に利用されている添加剤は酢酸とは異なるが、PAO に酢酸を添加することで摩擦係数の減少をトライボメーターで確認している。本研究例は 10^{-3} 程度までの反射率測定で十分であったが MINE2 や SUIREN ではこれより 1 桁以上は低い反射率まで測定可能である。

Fig. 7 Layer structure estimated by fitting the reflectivity [9].

次に、SUIREN で測定した偏極中性子反射率測定の例を紹介する。偏極中性子反射法は、特に強磁性層を含む多層膜試料の測定に有効で、磁化ベクトルの深さ方向分布を化学的な多層構造とは独立して測定することが可能である（ただし、磁化ベクトルは面内成分のみが観測可能で、面直成分をみることはできないという選択則に注意が必要である）[2, 3].

磁気記録媒体、磁気ヘッドなどのデバイスにおいて、磁性多層膜とその磁気異方性は決定的な役割を果たしている。ここでは MRAM の動作原理として重要な交換バイアス現象を起こす強磁性体/反強磁性体界面の磁気構造解析の例を紹介する[10]. この例では、MnIr/CoFe 界面の磁気構造と交換バイアスの関連性及びそこに反強磁性 MnIr 層への熱処理が与える効果に注目したものである。

試料は Si 基板上に Ta(1.0 nm), Ru(2.0 nm), MnIr, CoFe, Ru(2.0 nm) の順にスパッタ成膜したものである。MnIr 層および CoFe 層の厚みが異なる 4 種の試料 A, B, C, D を用意した。熱処理の効果を見るため、MnIr 層成膜は、試料 A, B は室温下で、C, D は 300 °C の条件下で行っている。また、成膜後に磁場 15 kOe を面内方向に印加して field cooling を行い、交換バイアス現象の起源と考えられているピン止めスピンの MnIr/CoFe 界面に出来るようにした。測定時には磁場 1 kOe を面内方向でかつ交換バイアスと垂直な方向に印加した。これらの結果を Fig. 8 に示す。

R_{++} , R_{--} はそれぞれ印加磁場方向に平行、反平行に偏極した中性子がスピンの向きを変えずに反射した反射率である。一方、 $\bar{R}_{+-} = (R_{+-} + R_{-+})/2$ は

反射時に中性子スピンの向きが逆転したときの反射率であり、 $\bar{R}_{+-}$ が 0 でないことは印加磁場と垂直方向（つまり交換バイアス方向）の磁気モーメント、つまりピン止めスピンの試料膜内に残っていることを示唆している。これらの反射率データを解析した結果、MnIr/CoFe 界面付近の磁化ベクトルは印加磁場方向に対して Fig. 9 のような傾き ϕ を持つことが分かった。

Fig. 8 Reflectivity curve for samples A-D. The closed circles represent the measured data of R_{++} , closed triangles represent R_{--} , and open circles represent $\bar{R}_{+-} = (R_{+-} + R_{-+})/2$ [10].

すなわち、どの試料の磁化ベクトルも MnIr 層との境界 ($Z=0$) に近づくにつれて印加磁場方向からの傾き ϕ を増し、その傾きは MnIr 層の成膜時に 300 °C の熱処理をした試料 C, D の方で顕著であった。 ϕ が大きいことはそれだけピン止めが強いことを示している。結果として、ピン止めされた Mn スピンが試料 A, B では MnIr/CoFe 界面 1 nm の領域に、試料 C, D では同じく 3 nm の領域に存在していることが分かった。すなわち、MnIr 層成膜時に加熱処理したことによりピン止めされた

Mn スピンの領域が広がり、それが交換バイアス効果の増大につながっていることを示唆している。

Fig.9 The depth-dependent rotation angle of the magnetization vector in samples A-D. In the figure, $Z = 0$ corresponds to the MnIr/CoFe interface [10].

5. 最後に

国内外に眼を向けると、パルス中性子源、原子炉中性子源を問わず、数多くの中性子反射率計が設置されており、JRR-3 や MLF だけでなく、ひとつの中性子実験施設の中に、複数の反射率計を置くことが主流となっている。特定の q に対する反射率だけではなく、ある q 領域での反射率の変化（反射率プロファイル）が重要な反射率法では、TOF 法により、有限のバンド内の波長を一度に使えるパルス中性子源の方が圧倒的に有利であると思われる。しかし、MINE2 や SUIREN などの定常中性子源に設置された反射率計では、装置が厚い遮蔽体に覆われていないので、試料周りが開放的でアクセスが良いことに加え、データ収集装置（DAQ）や、装置そのものの仕組みが単純である。そのため、測定が直感的で、中性子反射率実験を最初に体験する装置としてお勧めできる。また、容易にビームライン機器配置を変更できるなど、自由度に優れているので、特殊環境下での測定や新しい測定手法の開発を行いやすいのも魅力である。MINE2 や SUIREN の装置担当者は、中性子光学デバイス開発の経験や、反射率試料の成膜方法にも知見があるので、中性子反射率測定をお考えの方は、筆者まで、お気軽にご相談いただければ幸いである。

参考文献

- [1] 高原淳, 波紋 18, 220 (2008).
- [2] 鳥飼直也, 武田全康, 波紋 18, 221 (2008).
- [3] 武田全康, RADIOISOTOPES 59, 675 (2010).
- [4] T. Yamazaki, H. Asaoka, T. Taguchi, S. Yamamoto, D. Yamazaki, R. Maruyama, M. Takeda, and S. Shamoto, Thin Solid Films 520, 3300 (2012).
- [5] 山崎大, 日野正裕, 波紋 19, 34 (2009).
- [6] 例えば, Motofit (http://motofit.sourceforge.net/wiki/index.php/Main_Page).

[7] 「中性子利用技術移転推進プログラム」業務実施結果報告書【参考資料】中性子利用事例集(7) 薄膜材料-1 薄膜材料-2, http://www.mext.go.jp/a_menu/shinkou/ryoushi/detail/1323226.htm.

[8] 平山朋子, 波紋 19, 18 (2009).

[9] T. Hirayama, T. Torii, Y. Konishi, M. Maeda, T. Matsuoka, K. Inoue, M. Hino, D. Yamazaki, M. Takeda, Tribology International 54, 100 (2012).

[10] N. Awaji, T. Miyajima, S. Doi, K. Nomura, J. Phys. : Condens. Matter 22, 474012 (2010).