

分光物性 グループ

1. はじめに

分光物性 グループでは、硬X線領域の吸収スペクトルに関わる分野の研究を、下記のビームラインで行っている。

- ・ X線吸収微細構造 (XAFS) : BL01B1、BL37XU
- ・ エネルギー分散時分割XAFS (DXAFS) : BL28B2
- ・ 磁性材料 : BL39XU

以下では、各ビームラインの2004年度の活動状況を報告する。

2. BL01B1 (広エネルギーXAFS)

BL01B1では、広エネルギー領域での汎用的なXAFS測定及び時分割XAFS測定を中心としたユーザー利用を行っている。透過法、ライトル蛍光法では、8割以上のユーザーがQuick XAFS法を利用し、迅速な測定が実施されている。2004年度は、Quick XAFS法の展開を図り、(1) 迅速自動計測システム及び、(2) 時分割XAFS計測システムの整備を進めた^[1]。

2-1 迅速自動計測システムの整備

透過法XAFS用の自動試料交換器用の制御ソフトを開発した。自動化された項目は、試料位置移動、電流アンプの増幅率及び暗電流調節である。これにより、5~10分/1試料(試料濃度・組成に依存)のペースで、試料数12個までの無人自動計測が可能となった。

2-2 時分割Quick XAFSシステムの整備

BL01B1では、分光器のQuick scanにより、最短で秒オーダーの時分割実験が可能である。2004年度は、ユーザーの持ち込むin-situ実験用のシステムに対応できるように制御ソフトの整備を進めた。BL01B1でこれまで実施された時分割実験の殆どは昇温実験である。ユーザーの多くは、各自のラボで使用している種々の仕様の温度コントローラーを持ち込む。これに対処するため、熱電対自体の出力、もしくは温度コントローラーで加工された温度出力をビームライン側の制御装置に入力し、それに対し温度較正パラメーターを設定する方式にした。これにより、各種温度コントローラーに容易に対応することが可能となった。

3. BL28B2 (エネルギー分散型時分割XAFS)

エネルギー分散型時分割XAFS (DXAFS) ステーションは、高エネルギー領域まで、高いエネルギー分解能で時分割XAFS測定を行うことを目的として整備を進めてき

た。これまでは主に触媒のin-situ実験に利用されてきたが、燃料電池など他の研究分野からの利用も増えてきている。2004年度は、ユーザーからの要望が増加している低エネルギー領域のDXAFS測定に対応するための光学素子の開発を行った。

3-1 湾曲量可変型ブラッグ配置用結晶分光器の開発

これまで曲率固定型湾曲分光器を使用してきたが、低エネルギー領域では、測定エネルギーによって結晶の曲率及び楕円面形状が大きく変わる。このため、各元素の吸収端に応じた結晶ホルダーを作製する必要がある。ホルダーに固定したときの結晶の歪みや非対称の湾曲量の微調整ができないことによって集光ビームの収差が大きくなり、良好なスペクトルが得られない、といった問題があった。そこで、新たに湾曲量可変型のブラッグ配置用結晶分光器の開発を周辺技術グループと共同で行った(図1)。分光結晶のサイズは、これまで使用していた900w × 20h × 0.2mmから2000w × 40h × 1mmに変更した。また、湾曲機構には、結晶の両端に独立に曲げモーメントをかける楕円筒面湾曲機構を採用した。更に、湾曲時の結晶のねじれを補正する機構を加えた。これにより、試料位置で約100μm幅(水平方向)の集光ビームが得られるようになり、スペクトルの質の大幅な改善が実現された。図2にPt L3端(11.6keV)のXANESスペクトルを示す。比較として、ラウエ配置(湾曲量固定型ベンダー使用^[2])とBL01B1で測定したスペクトルを示す。結晶面は共にSi(111)である。エネルギー分解能の向上は、新型湾曲機構によりビームの集光状態が改善しているためである。

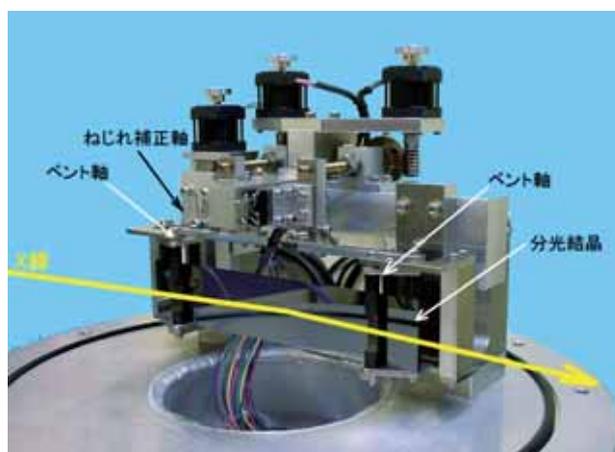


図1 可変湾曲型ブラッグ配置用結晶分光器

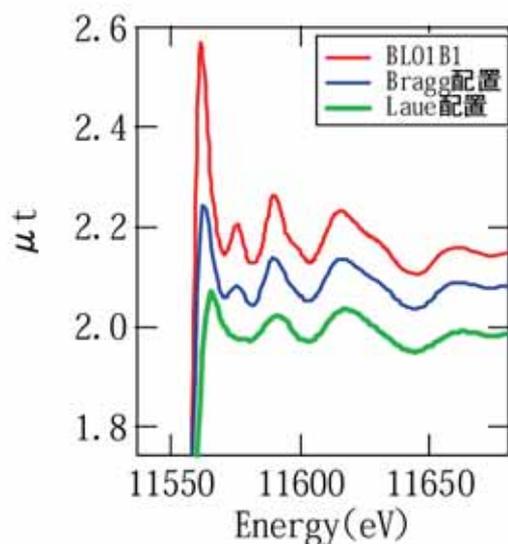


図2 Pt L3端 XANESスペクトル。試料：Ptホイール。

3-2 1m長ミラーの開発

低エネルギー領域では、高調波除去のため、ミラーの使用が必須である。しかしながら、これまで使用していたミラーは、短尺(330mm長)であったため、入射光のこぼれが多く十分な入射光フラックスを得ることができない状況にあった。今回は予算面での制約から、市販の250mm長のSiウエハーを4枚並べた1m長のミラーの開発を行った。ウエハー表面はRhとPtを25mmの幅でストライプコートし、測定するエネルギー領域によって適したコート面に切り替える方式とした。これにより、9~12keVのエネルギー領域においても、数十~数百ミリ秒の時間分解能(試料濃度・組成に依存)での測定が可能となった(図3)。但し、低エネルギー領域のXAFSの計測領域は、検出器の受光幅により制限されている。今後、冷却水の脈動による振動防止など幾つかの改良を進めていく予定である。

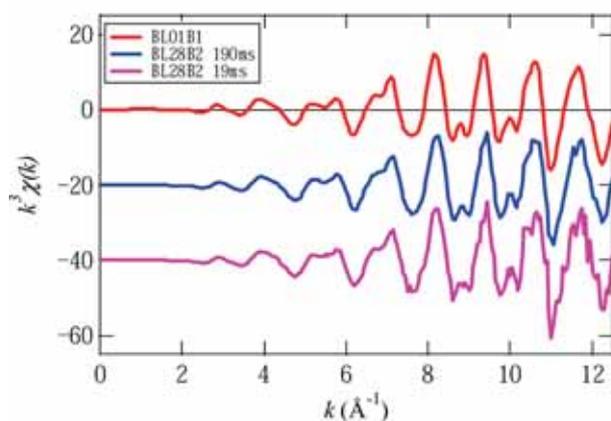


図3 Pt L3端 EXAFSスペクトル。試料：Ptホイール。

4. BL37XU (高輝度XAFS)

BL37XUの高輝度XAFSステーションは2004年1月よりBL10XUから移動した。2004年度は、分光器安定化システム(Monochromator Stabilization system: MOSTAB)と、ビーム位置モニターを整備した^[3]。これにより、試料位置での入射ビームの位置がマイクロオーダーで安定化され、同時にビーム強度も安定化された。また、迅速なXAFS測定を実現するために、分光器のスキャンモードを整備した。これにより、IDギャップを固定したXANES領域では、数十秒での測定が実現され、オートサンプラーと組み合わせた測定も可能となった。また、2004年度はアンジュレーター光の高輝度、高強度を必須とする下記の3課題が実施され、それに対する整備・対応を行った。

4-1 サイト選択内殻励起を用いた希ガス・クラスターの荷電ダイナミクス

ユーザー持込のマルチチャンネルアナライザーと、ビームライン側のPCと同期させて、分光器のエネルギースキャンを行いながら、マルチチャンネルアナライザーのスペクトルを計測できるよう制御系の整備を行った。取り扱い注意のガスを使用したため、ユーザー持ち込みのインターロックのシステムを実験ハッチ内に設置した。

4-2 高温高压下における鉄のK吸収端EXAFS

ユーザー持ち込みのダイヤモンドアンビルセル(DAC)を回折計に設置し、XAFS測定を行った。DAC窓に放射光を通すため、0.1mm角以下にビームサイズを絞り、エネルギースキャン中に高精度に位置制御を行う必要があったため、MOSTABによる位置検出式分光器フィードバック機構が極めて有効であった。高温側はユーザー持ち込みの加熱装置、低温側はビームライン側の窒素ガス吹き付けクライオを使用した。

4-3 蛍光分光法を用いた高感度XANES法による地球環境試料中のオスミウムの特異スペシエーション

鉄が90wt%以上を占める隕石中に存在する極微量(65ppm)のOsのXANES測定を行った。極めて高いIS/B比での測定を実現するため、ログスパイラル形状に湾曲した結晶を用いた蛍光分光器及び専用架台をビームライン側で開発した。これにより、10⁴倍強いFe K X線を除去し、従来よりも一桁以上質の高いOs L₃-XANESスペクトルの測定が行えた。この測定手法は今後、種々の対象に対し適用されることが期待される。

5. BL39XU (磁性材料)

2004年4月から2005年3月にかけて、BL39XUでは以下の点についてのスタディおよびステーションのアップグレードが行われた。ビームラインでは、(1)モノクロメータの

新型分光結晶への交換、(2) 輸送チャンネルの制御システムの変更、(3) 厚さ1.5mmのダイヤモンド移相子の新規導入、および(4) 二枚移相子による偏光制御のテストが行われ、実験ステーションでは、Kirkpatrick and Baez (KB) ミラーによる磁気イメージングシステムの構築が行われた。本稿では、上記項目の内容を簡潔に記述するとともに、BL39XUの2005年3月現在の状況を示す。

5-1 ビームラインおよび光学系

2004年7月には、モノクロメータの分光結晶の交換が行われた。これまでの分光結晶(2001年9月から使用)との相違点は、第一結晶(ピンポスト型)の冷却水の入口が結晶の背面から側面へと変更され、結晶をクランプしたときの歪が入りにくい構造になっていることである^[4]。この結晶交換によって実験ハッチ内でのX線ビームプロファイルの改善が期待されたが、9月に行われたon-lineでの結晶評価の結果、改善は見られなかった。これは、クランプによる機械的な歪よりもむしろアンジュレータの高熱負荷によって第一結晶が歪んでいる効果が大きいためであると推測される。

2004年8月には、輸送チャンネル機器の制御システムが変更された。各機器を動作させるためのパルスモーターコントローラーがVersa Module European (VME) に交換され、またコマンド・インタープリタ(CI)を導入することによって、制御系の応答性の改善が図られた。これによって、モノクロメータなどの光学系機器の駆動を高速化できるため、エネルギー変更などにかかる測定時間のロスが低減された。

BL39XUでは、偏光制御用のダイヤモンド移相子として、利用するエネルギー帯に応じた5種類の厚さの結晶が用意されている^[5]。しかし、これまでは10keV付近のエネルギーに対する最適な厚さの結晶がなく、0.73mmまたは2.7mmのどちらかを利用していた。0.73mmでは薄過ぎるため、あまりよい偏光度が得られない。特に垂直偏光を利用する場合に偏光度の低下が問題となっていた。また、2.7mmの場合には比較的よい垂直偏光度は得られるものの透過率が低くなる。これらの問題点を改善するために、今回、新たに厚さ1.5mmのダイヤモンド移相子を導入した。2004年10月には、そのダイヤモンドの性能および偏光度の確認が行われた。その結果、9.66keV (Zn K-吸収端) で垂直直線偏光度71% (透過率18.6%) が得られた。これは厚さ2.7mmの移相子での垂直偏光度85% (透過率4.8%) より劣るものの、約3.8倍の強度が得られており、強度を必要とする実験に対して有用である。

また、より高い垂直偏光度を得る方法として、移相子を二枚利用した方法(光軸収差を補償する二象限X線移相子)がある^[6]。最近では、高い垂直偏光度を望むユーザーが増えてきており、その要望に応えるための二枚移相子による垂

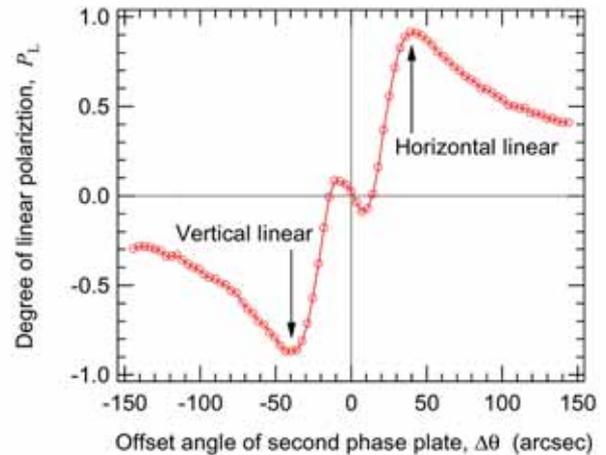


図4 二枚移相子によって生成した直線偏光の偏光度。X線のエネルギーは9.0keVである。一枚目の移相子は厚さ0.73mm(光学ハッチ内に設置)、二枚目の移相子は厚さ0.63mm(実験ハッチ内に設置)のものを利用し、配置はともに220 Laueケースで行っている。それぞれの移相子は、水平面内から45°傾斜した状態で、互いにクロスニコル配置で利用している。上流側の移相子によって反射面内に対する偏光と偏光の位相差を $\pi/2$ にし、下流側の移相子のBragg角近傍のスキャンを行った結果である。直線偏光度 P_L は、カプトン膜からの散乱を用いた簡易型偏光モニターで測定された。

直線偏光生成のテストが試みられた。厚さ0.73mmと0.63mmの二枚の移相子を組み合わせることによって、9keVで垂直直線偏光度87% (透過率 14.8%) を得ることができた(図4参照)。

5-2 実験ステーション

ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの一環として、BL39XUでは磁気イメージングのための走査型X線磁気円二色性(XMCD)顕微鏡の開発を進めている。昨年度は、Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーの導入のための予備測定が行われたが、その結果を基にKBミラーシステムが新たに導入された(図5)。導入されたKBミラーの仕様を表1に示す。このシステムの最大の特長は、ミラー下流から試料位置まで100mmと比較的大きな作業領域が確保されていることである。このため将来的に様々な試料環境を作り出すための装置(クライオスタット、高温炉、電磁石等)を導入することができる。2004年7月には、このKBミラーシステムを利用してマイクロビーム生成が行われた。フロント・エンド・スリットの開口 $0.4(\text{vertical}) \times 0.2(\text{horizontal}) \text{mm}^2$ 、8.0keVで $1.2(\text{vertical}) \times 1.0 \mu\text{m}^2$ のビームサイズ、 $4.8 \times 10^9 \text{photons/sec}$ のフォトン・フラックスが得られた^[7]。これを用いて、次世代ハードディスク材料として注目を浴びているCoCrPt薄膜にストライプ状に磁気パターンを記録した試料に対して、Pt L_3 -吸収端(11.566keV)での磁気イメージングを試

利用研究促進部門 分光物性 グループ

加藤 和男、河村 直己
鈴木 基寛、高垣 昌史
谷田 肇、宇留賀 朋哉
壽榮松 宏仁

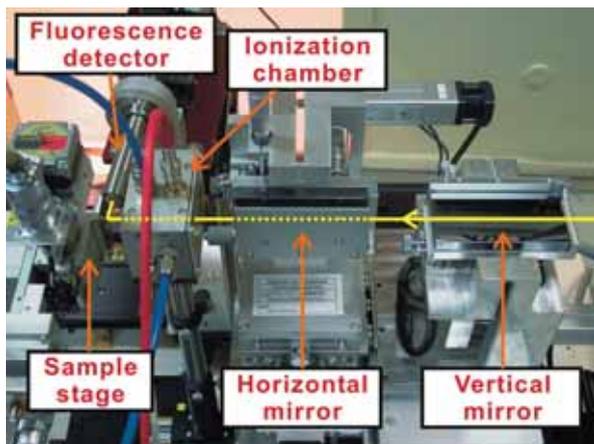


図5 新しく導入されたKBミラーによる走査型XMCD顕微鏡システム。上流からverticalミラー、horizontalミラー、 I_0 モニター用イオンチェンバー、二次元試料ステージが並んでいる。図は蛍光法による測定装置のレイアウトであるが、透過法での測定も可能である。

表1 BL39XUに導入されたKBミラーの仕様

	vertical	horizontal
Material	Si	
Mirror length	100mm	
Shape	Elliptic cylindrical	
Polish	Elastic emission machining	
Figure error	6.0nm (peak to valley), 0.3nm (root mean square)	
Focal length	300mm	150mm
Glancing angle	1.4mrad	1.8mrad
Aperture	140 μ m	180 μ m

みた結果、2.4mmのストライプまで明瞭に分解することができた。このKBミラーシステムによる走査型XMCD顕微鏡は2004B期より共同利用として供している。今後、このシステムに電磁石を組み込むことを計画しており、微小領域での元素別磁気ヒステリシスなどの測定も可能となる。

参考文献

- [1] 宇留賀朋哉、谷田肇、青山光輝：第18回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2005) 9P091.
- [2] 加藤和男他：SPring-8年報 2003年度 p.81.
- [3] 工藤統吾、西野吉則、鈴木基寛、谷田肇、古川行人、広野等子、石川哲也：放射光 **16** (2003) 173.
- [4] 山崎裕史：第10回JASRIコロキウム (2002)
- [5] 河村直己、鈴木基寛：SPring-8年報 2000年度 p.76-81.
- [6] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato and Y. Amemiya : J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 33-37.
- [7] 高垣昌史、鈴木基寛、河村直己：第18回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2005) 8P127.