

BL39XU 磁性材料

1. 概要

BL39XUは、主にX線吸収分光法(XAS)を中心に、その関連手法であるX線磁気円二色性(XMCD)、X線発光分光(XES)、共鳴磁気散乱法を用いた利用研究に供されている。近年は、低温・強磁場・高圧といった複合環境下でのX線分光法や、集光X線ビームを用いた微小領域のXASやXMCDイメージング計測技術の開発が進められ、共同利用に展開されている。2011年度は、複合環境X線分光ステーション(実験ハッチ1)で、複合環境下XES計測装置の開発を進め、強磁場下XESや高圧下XES測定を実現した。また、X線ナノ分光計測実験ステーション(実験ハッチ2)では、光源・光学系部門の尽力を得て、ナノビームX線吸収スペクトル計測装置の立ち上げ調整が完了し、100 nm径集光ビームの共同利用を開始した。本稿では、上記項目の概要を述べるとともに、BL39XUの2012年3月時点での状況を示す。

2. 複合環境X線分光ステーション

本ステーションでは、複合環境(低温/高温・強磁場・高圧)下での電子状態・磁気状態を観測するためのX線分光(XAS, XMCD, XES)計測装置の開発を精力的に進めている。

特に、4.7~10 keVのエネルギー領域で多様な試料環境に対応可能なXES計測法の構築に向け、円筒面集光型アナライザ・結晶と2次元ピクセル検出器PILATUSを組み合わせたエネルギー分散型XES計測システムを開発を進めている^[1]。2011年度は、超伝導磁石^[2]を用いた強磁場・低温下のXES測定及び小型ダイヤモンド・アンビル・セル(Tiny-DAC)とヘリウムフロー型冷凍機^[3,4]を用いた高圧・低温下のXES測定を実現した。図1に、強磁場・低温下の強磁性Yb化合物に対するXES及びXES-MCDスペクトルを示す。両スペクトルの微細構造や、磁場反転に伴うXES-MCDスペクトルの符号の反転が明瞭に見られる。また図2に、高圧・低温下の価数揺動系Yb化合物のXESスペクトルを示す。圧力変化による価数変化に対応したXESスペクトルの変化が精度よく測定できている。

さらに、Tiny-DACを超伝導磁石と組み合わせることによる、低温・強磁場・高圧という多重極限環境下でのXES計測の開発も進行中である。現状では、いくつか技術的に解決すべき課題が明らかになっている。1つは、磁場印加による試料位置変動(発光点位置変動に対応)に伴

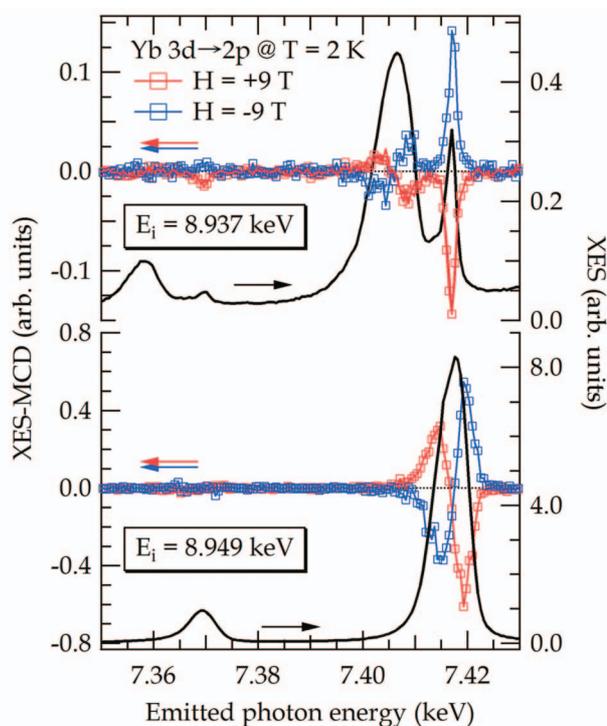


図1 超伝導磁石による印加磁場下での強磁性Yb化合物におけるYb 3d→2p XES及びXES-MCDスペクトル。XASスペクトルのpre-peak(図上、8.937 keV)とmain-peak(図下、8.949 keV)での例。

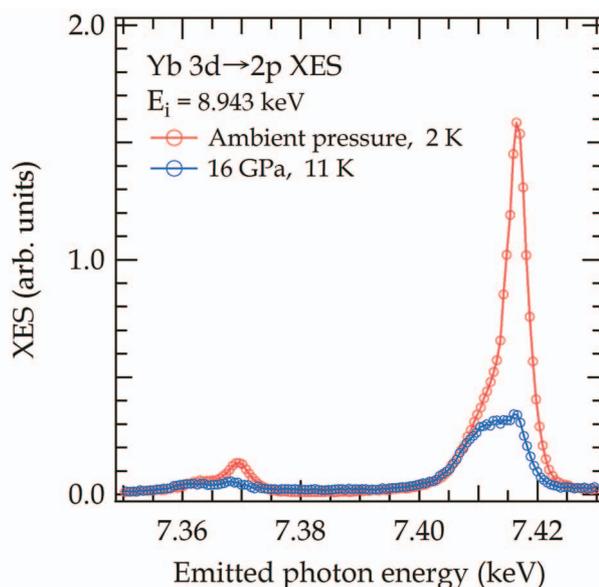


図2 価数揺動系Yb化合物における常圧と高圧(16 GPa)下でのYb 3d→2p XESスペクトル。XASスペクトルのYb²⁺ 敏感なエネルギー(8.943 keV)での例。

うアナライザークリスタルへの入射角 (Bragg角) の変化である。この変動は、XESスペクトルのエネルギーシフトを生じ、微小なスペクトルの変化を捉える計測の場合は問題になる。現状では、印加磁場 10 T に対して最大 0.85 eV のシフトが観測されている。これは発光点の変動に換算すると最大 400 μm 程度に相当する。今後、印加磁場下での試料位置変動の抑制及び発光点の変動の影響を補正するシステムの構築を行う計画である。

もう 1 つの課題は、検出される発光 X 線量が低いことである。現状のシステムでは、入射 X 線はダイヤモンドアンビルとガスケットにより吸収され、更に試料からの発光 X 線は圧力印加に伴う発光 X 線取り出し窓の縮小により収量が低下する。これにより、高圧実験での発光 X 線検出量は、常圧実験の約 1/7 (@ Yb L_3 -吸収端、Yb $L\alpha$ -発光) にまで低下している。通常の実験に対しては現状でも十分な発光 X 線検出量が得られているが、微小なスペクトル変化の計測、希薄試料に対する測定、微弱蛍光線の観測などの統計精度を必要とする測定や、窓材や空気パス等による吸収が著しい低エネルギー領域での測定においては問題となる。この解決には、現状の円筒面集光型アナライザークリスタルよりも集光効率の高い球面集光型アナライザを導入することにより検出効率を向上する方法が考えられる [5]。今後、球面集光型アナライザークリスタルに対して同様の試料環境が提供できるようなシステムの開発を進めていく予定である。

3. X線ナノ分光計測ステーション

2010年度に、文部科学省「低炭素研究ネットワークプログラム」による「グリーン・ナノテクノロジー」研究支援の一環として、理化学研究所によるグリーン・ナノ放射光分析評価拠点の整備が行われた。BL39XUでは、光源から約 76 m 地点に本ステーションを新設し、KB集光ミラーから成るナノビーム X 線吸収スペクトル計測装置を導入した。また、従来の間接水冷却ダイヤモンド二結晶分光器に替えて、液体窒素冷却シリコン二結晶分光器を導入した。2011年 4 月に、光源・光学系部門の尽力により、分光器及び集光ミラー装置の立ち上げ調整が集中的に行われ、同月中に 100 nm 径の集光 X 線ビームの形成が実現され、利用が可能となった。2011年 5 月よりただちに X 線ナノ分光計測ステーションとしての運用を開始し、最高 100 nm の空間分解能をもつ顕微 XAFS 及び顕微 XMCD 計測システムを共同利用に提供している [6, 7]。

図 3 に、新設ステーションを含むビームラインのレイアウトを示す。ナノ集光ビームを提供できるエネルギー領域は 5~15 keV である。光学ハッチ内の仮想光源スリット (輸送チャンネルスリット 1) の開口を調整することにより、最小ビームサイズ: 約 100 nm の高空間分解能モードと、最小ビームサイズ: 約 300 nm で高い光子数が得られる高フラックスモードを切り替えることができる。高分解能モードでは、120 (縦) \times 100 (横) nm^2 の集光スポ

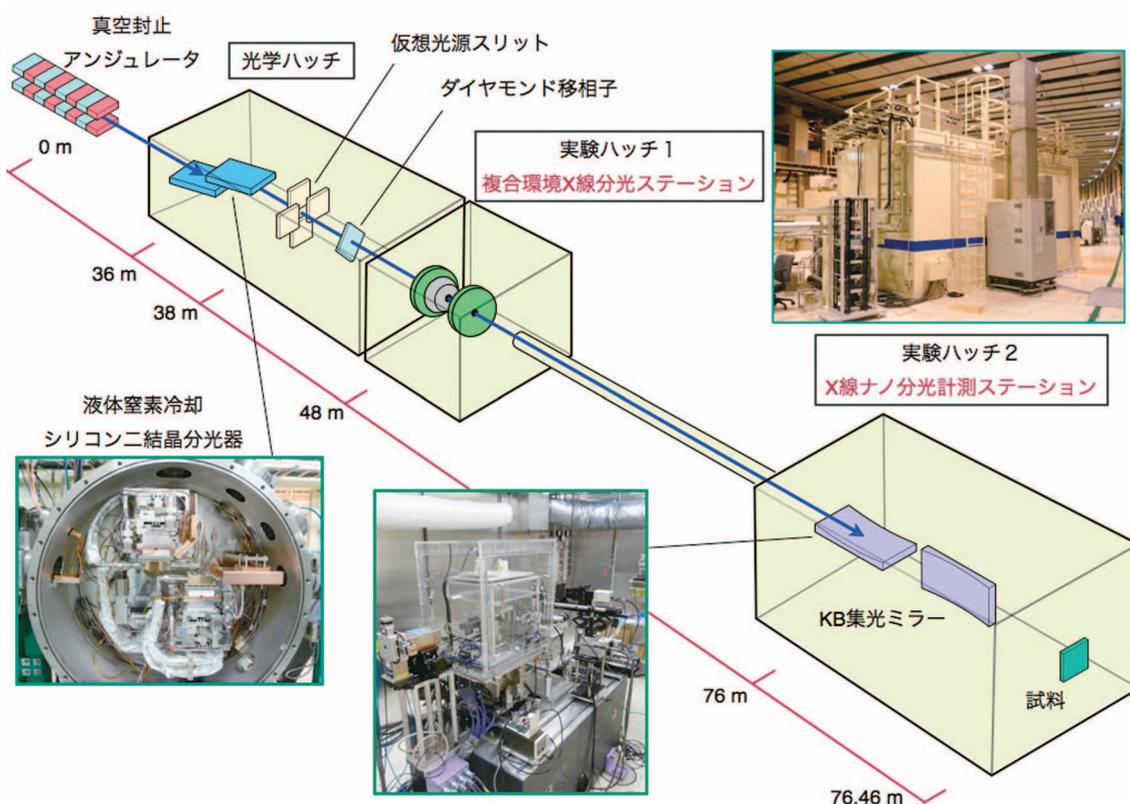


図 3 X線ナノ分光計測ステーションを含む BL39XU の新レイアウト。

ット中に 6.2×10^9 photons/s の光子数が、高フラックスモードでは、 300 (縦) \times 250 (横) nm^2 のスポット中に 1.7×10^{12} photons/s が得られている (ともに X 線エネルギー 11.56 keV における実測値)。ダイヤモンド移相子による偏光制御は BL39XU の最も強力な武器の 1 つであるが、移相子挿入による集光ビーム形状や集光サイズへの影響は無視できることが確認された。よって、 100 nm オーダーの集光円偏光ビームを用いた顕微 XMCD 測定が実用可能となっている。CoPt 合金から成る直径 200 nm の磁気ドットに対する顕微 XMCD 及び元素選択的磁化測定により、これまで行えなかった単一ドットの磁化反転過程の解析が可能となり、顕微 XMCD 測定法が極めて有用であることが示された^[6-8]。現在、サブミクロンサイズの触媒単粒子の XAFS 測定や、相変化メモリデバイスのスイッチング前後における局所構造の XAFS 解析、ビットパターン媒体の XMCD 解析等がユーザーとの共同研究として進行中である。今後、集光ビームサイズのさらなる縮小化による空間分解能の向上、ビームの位置安定性向上、光学系の振動対策などの技術的課題に取り組み、顕微 XAFS や顕微 XMCD 測定の改良を進めていく計画である。

参考文献

- [1] SPring-8 年報, 2008 年度, pp. 81-82.
- [2] SPring-8 年報, 2001 年度, pp. 78-81.
- [3] SPring-8 年報, 2007 年度, pp. 94-95.
- [4] N. Kawamura *et al.*: J. Synchrotron Rad., **16** (2009) 730.
- [5] H. Hayashi: Analytical Sciences, **24** (2008) 15.
- [6] 鈴木基寛, 他: SPring-8 利用者情報誌, Vol. 16 (2011) pp. 201-209.
- [7] M. Suzuki *et al.*: The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS15), July 22–28, 2012, Beijing, China.
- [8] Y. Kondo, M. Suzuki, and J. Ariake: International Conference of the Asian Union of Magnetism Society (ICAUMS2012), Oct 2–5, 2012, Nara.

利用研究促進部門

分光物性 I グループ・MCD チーム

河村 直己、鈴木 基寛

水牧 仁一朗