

BL39XU 磁性材料

1. 概要

BL39XUは、主にX線吸収分光法(XAFS)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)、および共鳴磁気散乱法を用いた利用研究に供されている。最近は、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XAFSやXMCDイメージング計測技術の開発を進めており、共同利用に展開している。2013年度は、複合環境X線分光ステーション(実験ハッチ1)では7 keV以下の低エネルギー領域での高圧下X線分光計測の高効率化のための、高いX線透過率と耐圧を有するダイヤモンド・アンビルの開発を行った。また、X線ナノ分光計測実験ステーション(実験ハッチ2)ではナノビーム走査型イメージング測定の高速度化と、デバイス素子の時間分解測定に向けた要素技術開発を進めた。本稿では、上記項目の概要を述べるとともに、BL39XUの2014年3月時点の状況を示す。

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(XAFS、XMCD、XES等)計測装置の開発を精力的に進めている。その中で、7 keV以下の低エネルギー領域での高圧下X線分光計測の高効率化が課題となっている。高圧下でのX線分光(XAFS・XMCD・XES)計測では、高圧セルとしてダイヤモンド・アンビル・セル(以下、DAC)を主に用いる。一般的に用いられる厚さ1 mmのダイヤモンド二対アンビルの場合、X線透過率は10 keVでは 2.1×10^{-1} であるが、6 keVでは 5.2×10^{-4} と1/400に低下する(図1)。高圧下で興味深い物性を示す元素(Ti、V、Cr、MnやLa、Ceなど)は7 keV以下に吸収端をもつものが多く、X線分光測定を高精度かつ高効率に行うためには、X線透過率の高い窓をもつDACの開発が必須である。

最近、XAFS測定に用いるDACのアンビル材として、ナノ多結晶焼結ダイヤモンド(NPD)が利用されている^[1]。NPDはグリッチのないスペクトルが得られるという利点がある^[2]だけでなく、単結晶ダイヤモンド(SCD)を凌ぐ硬さを有するため、形状加工後の耐圧性も強いと考えられる。そこで、図2のようにNPDに対して非貫通穴加工を施しX線光路部の厚みを薄くすることでX線透過率の向上を図った。厚みを2.0 mmから1.3 mmに薄くした結果、5.72 keVでのX線透過率は22倍に増大した。また、同様の非貫通穴加工を行ったSCDの最大耐圧は4 GPa程度で

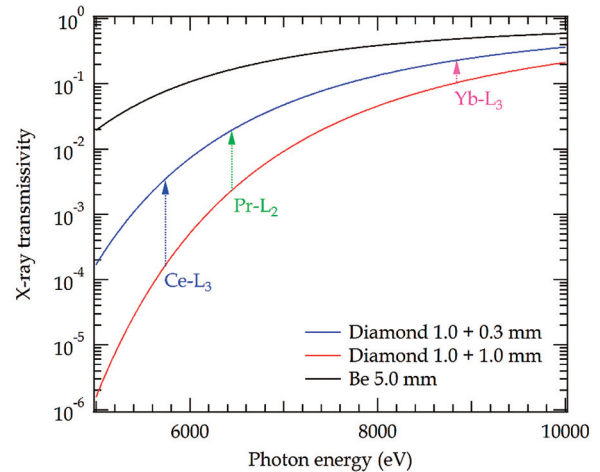


図1 ダイヤモンド(厚さ1.3 mmおよび2.0 mm)およびベリリウム(厚さ5 mm)に対するX線透過率。

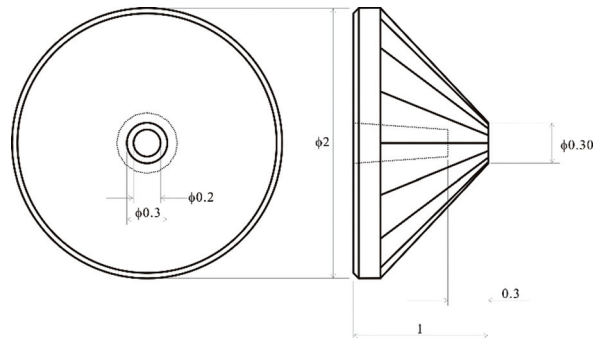


図2 穴加工を施したダイヤモンド・アンビルの概略図。

あったのに対し、NPDの場合は15 GPaでも破損しない^[3]。DACの最大耐圧はアンビルの穴寸法だけでなく、キュレット(先端面)径にも依存すると考えられる。今後、アンビルの穴寸法、キュレット径と最大耐圧との関係を調べることで、アンビルの最適形状を追求する計画である。

3. X線ナノ分光計測ステーション

本ステーションでは、KBミラー装置で得られる最小100 nmの集光X線ビームがユーザー利用に提供されている。この集光ビームを用いて、ミクロンからサブミクロンの大きさの微小試料や局所領域のXAFSやXMCD測定が行われている^[4]。また、試料上でビーム位置を走査しながらXAFSやXMCD信号を取得することで、化学状態イメージングや元素選択的な磁気イメージング測定が可能である。2013年度は、(1) ナノビーム2次元走査型イメー

ジグ計測の高速化と、(2) 微小デバイスの時間分解測定に向けた要素技術開発を進めた。以下にそれらの内容に関して簡潔に記す。

(1) ナノビーム2次元走査型イメージング計測の高速化

従来、BL39XUの2次元走査型イメージング計測は、試料の位置をステップ走査する方法で行われていた。ステップ走査では、X線計測以外のカウンターの待機や位置調整ステージの動作等に、全計測時間の多くの部分を費やす。これを解決するため、連続 (on-the-fly) 走査による2次元イメージングシステムを整備した。on-the-fly測定ではX線計測モジュールと試料位置調整ステージのエンコーダとをトリガー同期させ、試料を連続に移動させながら測定を行うため、正味の計測時間以外のロスがほとんど生じない。これにより従来の1/3以下の測定時間で2次元顕微XAFSイメージング測定を行うことが可能となった。同時に、各エネルギー点で計測した高速2次元蛍光イメージング像から単粒子試料やデバイス素子の重心位置を求めることにより、ナノビーム照射位置のドリフトに対する補正が可能となった。これにより、長時間計測におけるナノビーム照射位置の安定性に関する問題が解決された。

一方で、XMCDイメージングにおいては、ステップ走査による測定ソフトウェアを開発し、運用を行っている。ステップ走査では、XMCD信号を取得する際に試料を目的の位置に停止させ、最初に右回り円偏光、次に左回り円偏光に対する計数を行う。その後、試料を隣のピクセル位置へと移動するというシーケンスを繰り返す。2012年度末に、強磁場下 (最大2.3 T) でのXMCD磁気イメージング測定のための専用の電磁石を導入した^[5]が、スタディの結果、電磁石の通電に伴い、ナノビーム照射位置がドリフトすることが判明した。このドリフトの原因を究明し、改善するために、走査型XMCDイメージング測定の温度安定性・長時間安定性に関する基礎的データを取得した。ナノビーム装置の主要部位 (KBミラー本体、電磁石磁極、コイル、試料ホルダー等) における温度を熱電対で測定し、磁気イメージング像の位置ドリフトや像の歪みとの相関を調べた結果、図3に示すように電磁石のコイルおよび磁極の温度上昇と画像のドリフトに相関が見られた。現在、電磁石通電時の温度上昇を抑制するための熱シールドを製作し、試験を行っている。加えて、装置各部の温度のモニター値から、試料位置をフィードバック制御することも検討している。

(2) デバイス素子の時間分解測定に向けた要素技術開発

次世代記憶素子やパワートランジスタ等、数十ナノメートルからサブミクロンオーダーのデバイス素子の時間分解顕微XAFS測定に向け、電気パルスを負荷しながら試料位置スキャンができるプローバー一体型試料ステージおよびX線チョッパーの開発を行った。デバイス素子の時間分解

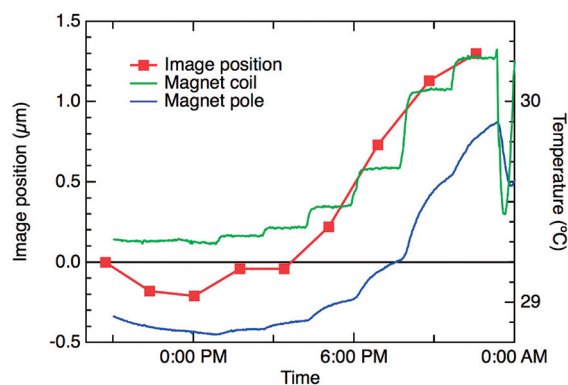


図3 電磁石通電時の走査型イメージング像の水平方向のドリフト (四角、左軸)と電磁石各部の温度変動 (線、右軸)との相関。同じ条件において、垂直方向の位置変動は0.3 μm 以下であった。

顕微測定の場合、高フラックス密度をもつナノビームの照射によって試料内に多数の電子正孔対が生じ、試料の電気特性に変化が生じる恐れがある。これを回避するには、測定に使用するシングルパルスX線以外のX線による照射を避けることが必要である。そこで、測定用シングルパルスX線のみを切り出すことが可能なX線チョッパーを開発した。本チョッパーは、これまでSPring-8で開発されたX線チョッパー中で最大サイズ (400 \times 400 μm) のX線をチョッピングすることが可能なため、最も高強度のシングルパルスX線を得ることができる。本チョッパーは蓄積リング3周、もしくは12周に1回のシングルパルスX線を切り出すことが可能な上、シングルパルス切り出しの純度は5桁以上であるため、多くの時間分解測定には十分な性能であるといえる^[6]。

参考文献

- [1] T. Irifune, *et al.*: *Nature* **421** (2003) 806.
- [2] N. Ishimatsu, *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **19** (2012) 768.
- [3] 河村直己 他: 日本物理学会第69回年次大会, 東海大学, 2014年3月, 28aPS-30.
- [4] M. Suzuki, *et al.*: *J. Phys. Conf. Ser.* **430** (2013) 012017.
- [5] SPring-8年報: 2012年度, pp. 81-82.
- [6] 大沢仁志 他: 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島国際会議場, 2014年1月, 11P018.

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 仁一郎

ナノテクノロジー利用研究推進グループ・

ナノ先端計測支援チーム

大沢 仁志